

(19)



Bureau van de  
Industriële Eigendom  
Nederland

(11) 1018187

(12) C OCTROOI<sup>20</sup>

(21) Aanvraag om octrooi: 1018187

(22) Ingediend: 31.05.2001

(51) Int.Cl.7

C08K5/3435, C08K5/3462,  
C08K5/3492, C08K5/3445

(30) Voorrang:  
31.05.2000 EP 00810482  
02.10.2000 EP 00810902

(41) Ingeschreven:  
03.12.2001 I.E. 2002/02

(47) Dagtekening:  
28.12.2001

(45) Uitgegeven:  
01.03.2002 I.E. 2002/03

(73) Octrooihouder(s):  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,  
Zwitserland (CH).

(72) Uitvinder(s):  
François Gugumus te Alschwill (CH)

(74) Gemachtigde:  
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54) Stabilisatormengsels.

(57) De uitvinding heeft betrekking op een stabilisatormengsel dat (I) een gealkyleerde, sterisch gehinderde amineverbinding met een laag molecuulgewicht en (II) een gealkyleerde, sterisch gehinderde amineverbinding met een hoog molecuulgewicht bevat. Verder heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van dit mengsel voor het stabiliseren van een organisch materiaal, in het bijzonder een polyalkeen, tegen door licht, warmte of oxidatie geïnduceerde afbraak. Tenslotte heeft de uitvinding betrekking op het aldus gestabiliseerde materiaal.

NL C 1018187

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

# Stabilisatormengsels

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een stabilisatormengsel dat een specifieke, gealkyleerde, sterisch gehinderde amineverbinding met een laag molecuulgewicht en een specifieke, gealkyleerde, sterisch gehinderde amineverbinding met een hoog molecuulgewicht bevat, op de toepassing van dit mengsel voor het stabiliseren van een organisch materiaal, in het bijzonder een polyalkeen, tegen door licht, warmte of oxidatie geïnduceerde afbraak en op het aldus gestabiliseerde materiaal.

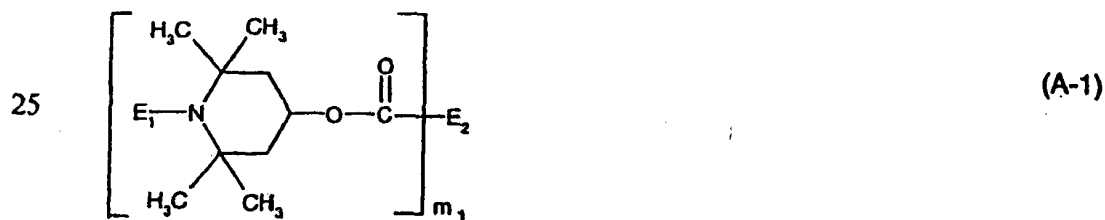
De stabilisatie van polyalkenen wordt in talrijke publicaties beschreven, zoals bijvoorbeeld in US-A-4692468, US-A-4863981, US-A-5719217, US-A-6015849, US-A-6020406, US-A-5965643, US-A-5980783, US-A-5919399, US-A-5817821, US-A-6126861 en EP-A-345220. In WO-A-99/05206 wordt een additiefpakket voor stabilisatie tegen UV-licht voor zonnecelmodule- en gelamineerd glas-toepassingen beschreven.

In meer detail heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een stabilisatormengsel, bevattende

(I) een sterisch gehinderde amineverbinding die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit de klassen ( $\alpha$ -1), ( $\alpha$ -2), ( $\alpha$ -3), ( $\alpha$ -4) en ( $\alpha$ -5); en

(II) een sterisch gehinderde amineverbinding die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit de klassen ( $\beta$ -1), ( $\beta$ -2), ( $\beta$ -3) en ( $\beta$ -4);

( $\alpha$ -1) een verbinding met de formule (A-1)



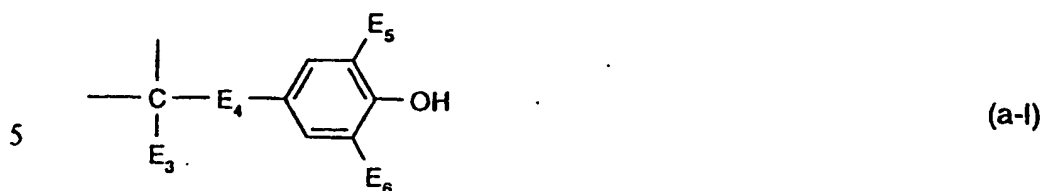
30 waarbij

$\text{E}_1$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alkyl is,

$m_1$  1, 2 of 4 is,

als  $m_1$  1 is,  $\text{E}_2$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{25}$  alkyl is,

als  $m_1$  2 is,  $E_2$   $C_1$ - $C_{14}$  alkyleen of een groep met de formule (a-I) is

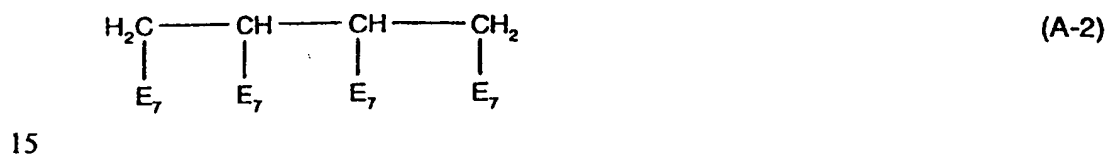


waarbij  $E_3$   $C_1$ - $C_{10}$  alkyl of  $C_2$ - $C_{10}$  alkenyl is,  $E_4$   $C_1$ - $C_{10}$  alkyleen is en

$E_5$  en  $E_6$  onafhankelijk van elkaar  $C_1$ - $C_4$  alkyl, cyclohexyl of methylcyclohexyl zijn en

10 als  $m_1$  4 is,  $E_2$   $C_4$ - $C_{10}$  alkaantetrayl is;

( $\alpha$ -2) een verbinding met de formule (A-2)



waarbij

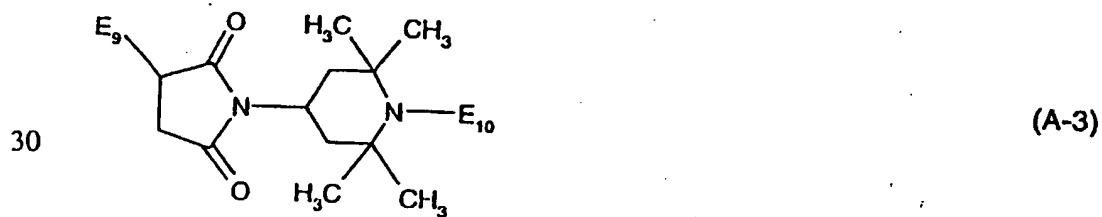
twee van de resten  $E_7$  -COO-( $C_1$ - $C_{20}$  alkyl) zijn en

twee van de resten  $E_7$  een groep met de formule (a-II) zijn



25 waarbij  $E_8$  een van de betekenissen van  $E_1$  heeft;

( $\alpha$ -3) een verbinding met de formule (A-3)



waarbij

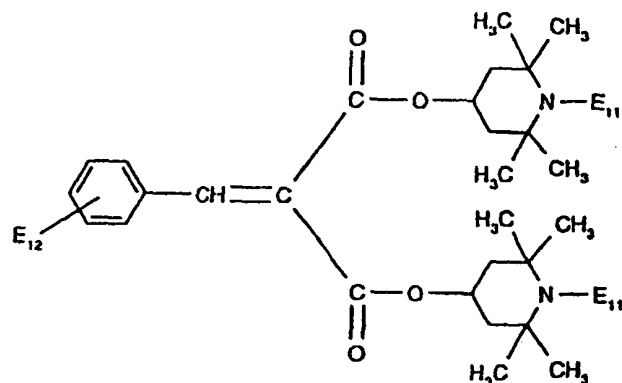
$E_9$   $C_1$ - $C_{24}$  alkyl is en

$E_{10}$  een van de betekenissen van  $E_1$  heeft;

( $\alpha$ -4) een verbinding met de formule (A-4)

5

10



(A-4)

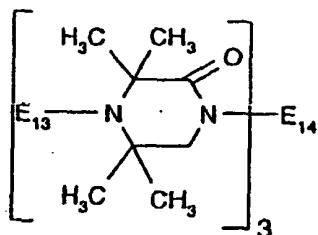
15 waarbij

de resten  $E_{11}$  onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van  $E_1$  hebben

en  $E_{12}$  waterstof,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl of  $C_1$ - $C_{12}$  alkoxy is;

( $\alpha$ -5) een verbinding met de formule (A-5)

20



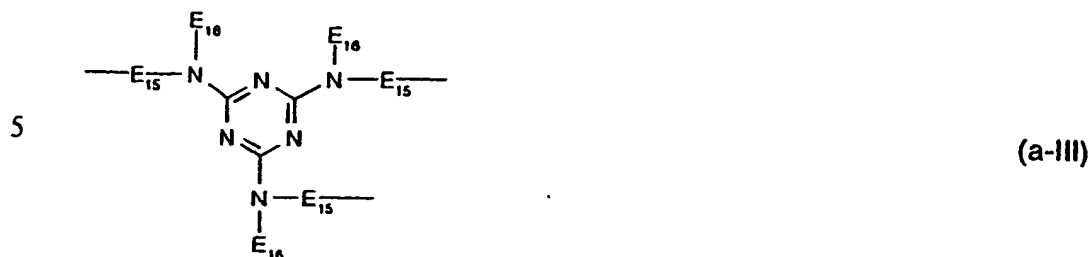
(A-5)

25

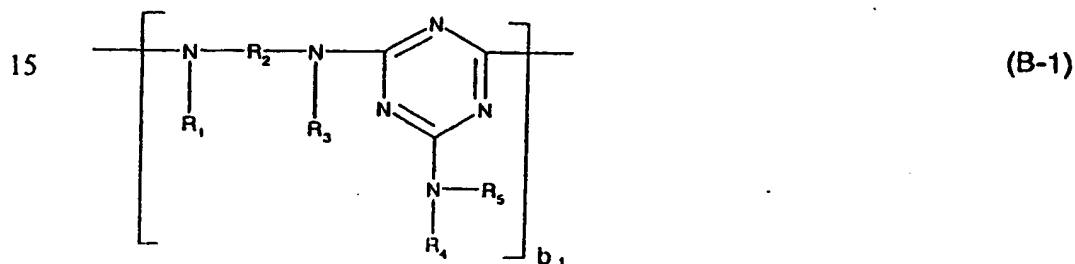
waarbij

$E_{13}$  een van de betekenissen van  $E_1$  heeft en

$E_{14}$  een groep is met de formule (a-III)



- 10 waarbij de resten  $E_{15}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2$ - $C_{12}$  alkyleen zijn en de resten  $E_{16}$  onafhankelijk van elkaar  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl of  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl zijn;  
 (β-1) een verbinding met de formule (B-1)



- 20 waarbij  
 $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar waterstof,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl, met  $C_1$ - $C_4$  alkyl gesubstitueerd  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl, fenyl, fenyl dat is gesubstitueerd met -OH en/of  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl;  $C_7$ - $C_9$  fenylalkyl,  $C_7$ - $C_9$  fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl; of een groep met de formule (b-I) zijn
- 25



$R_2$   $C_2$ - $C_{18}$  alkyleen,  $C_5$ - $C_7$  cycloalkyleen of  $C_1$ - $C_4$  alkyleendi( $C_5$ - $C_7$  cycloalkyleen) is,  
 of

de resten  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  samen met de stikstofatomen waaraan ze gebonden zijn een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen of

$R_4$  en  $R_5$ , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen,

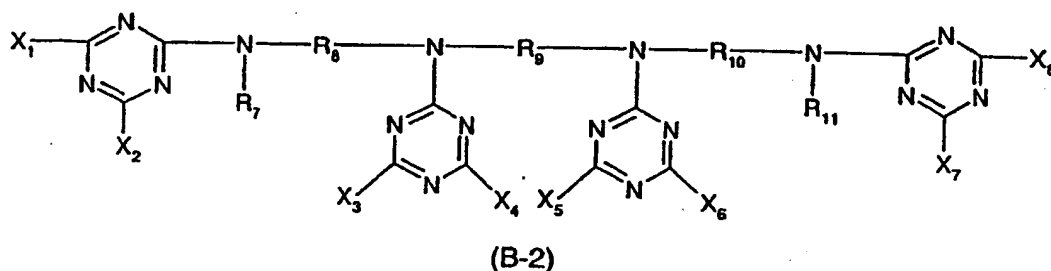
5  $R_6$   $C_1$ - $C_4$  alkyl is en

$b_1$  een getal van 2 tot 50 is,

met dien verstande, dat ten minste een van de resten  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  en  $R_5$  een groep is met de formule (b-I);

( $\beta$ -2) een verbinding met de formule (B-2)

10



15

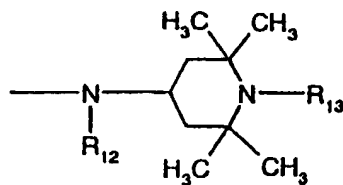
waarbij

$R_7$  en  $R_{11}$  onafhankelijk van elkaar waterstof of  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl zijn,

20  $R_8$ ,  $R_9$  en  $R_{10}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2$ - $C_{10}$  alkyleen zijn en

$X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  en  $X_8$  onafhankelijk van elkaar een groep zijn met de formule (b-II)

25



(b-II)

waarbij  $R_{12}$  waterstof,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl, met  $C_1$ - $C_4$  alkyl gesubstitueerd

30  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl, fenyl, fenyl dat is gesubstitueerd met -OH en/of  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl;  $C_7$ - $C_9$  fenylalkyl,  $C_7$ - $C_9$  fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl; of een groep met de formule (b-I) zoals hierboven gedefinieerd is en

$R_{13}$  een van de betekenissen van  $R_6$  heeft;



$R_{21}$  een van de betekenissen van  $R_6$  heeft.

Voorbeelden van alkyl met maximaal 25 koolstofatomen zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, eicosyl en docosyl.  $E_1$ ,  $E_8$ ,  $E_{10}$ ,  $E_{11}$ ,  $E_{13}$ ,  $R_6$ ,  $R_{13}$ ,  $R_{19}$  en  $R_{21}$  zijn bij voorkeur methyl.  $R_{20}$  is bij voorkeur butyl.

Voorbeelden van alkoxy met maximaal 12 koolstofatomen zijn methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, decyloxy en dodecyloxy.

Voorbeelden van  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl zijn cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclo-octyl en cyclododecyl.  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl, in het bijzonder cyclohexyl, heeft de voorkeur.

Met  $C_1$ - $C_4$  alkyl gesubstitueerd  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl is bijvoorbeeld methylcyclohexyl of dimethylcyclohexyl.

Met -OH en/of  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl gesubstitueerd fenyl is bijvoorbeeld methylfenyl, dimethylfenyl, trimethylfenyl, tert-butylfenyl of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl.

Voorbeelden van  $C_7$ - $C_9$  fenylalkyl zijn benzyl en fenylethyl.

$C_7$ - $C_9$  fenylalkyl dat aan de fenylrest gesubstitueerd is met -OH en/of met alkyl met maximaal 10 koolstofatomen is bijvoorbeeld methylbenzyl, dimethylbenzyl, trimethylbenzyl, tert-butylbenzyl of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl.

Voorbeelden van alkenyl met maximaal 10 koolstofatomen zijn allyl, 2-methallyl, butenyl, pentenyl en hexenyl. Allyl heeft de voorkeur. Het koolstofatoom op plaats 1 is bij voorkeur verzadigd.

Voorbeelden van alkyleen met maximaal 18 koolstofatomen zijn methyleen, ethyleen, propyleen, trimethyleen, tetramethyleen, pentamethyleen, 2,2-dimethyltrimethyleen, hexamethyleen, trimethylhexamethyleen, octamethyleen en decamethyleen.

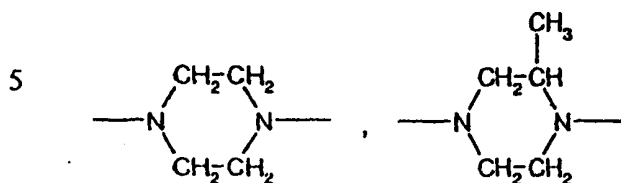
Een voorbeeld van  $C_4$ - $C_{10}$  alkaantetrayl is 1,2,3,4-butaantetrayl.

Een voorbeeld van  $C_5$ - $C_7$  cycloalkyleen is cyclohexyleen.

Een voorbeeld van  $C_1$ - $C_4$  alkyleendi( $C_5$ - $C_7$  cycloalkyleen) is methyleendicyclohexyleen.



Als de resten  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$ , samen met de stikstofatomen waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen is deze ring bijvoorbeeld



Een 6 leden tellende heterocyclische ring heeft de voorkeur.

- 10 Als de resten  $R_4$  en  $R_5$ , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen is deze ring bijvoorbeeld 1-pyrrolidyl, piperidino, morfolino, 1-piperaziny, 4-methyl-1-piperaziny, 1-hexahydroazepiny, 5,5,7-trimethyl-1-homopiperaziny of 4,5,5,7-tetramethyl-1-homopiperaziny. Morfolino heeft bijzondere voorkeur.

- 15  $R_{15}$  is bij voorkeur een directe binding.

$b_1$  is bij voorkeur een getal van 2 tot 25, in het bijzonder 2 tot 20.

$b_2$  is bij voorkeur een getal van 1 tot 25, in het bijzonder 1 tot 20.

$b'_3$  en  $b''_3$  zijn bij voorkeur 3 en  $b''_3$  is bij voorkeur 2.

- 20 De verbindingen die hierboven zijn beschreven als componenten (I) en (II) zijn in wezen bekend. De meeste van deze zijn in de handel verkrijgbaar. Alle kunnen worden bereid volgens bekende werkwijzen.

De bereiding van de verbindingen van component (I) wordt bijvoorbeeld beschreven in US-A-5679733, US-A-3640928, US-A-4198334, US-A-4619958, US-A-4619956, GB-A-2269819 en US-A-5071981.

- 25 De bereiding van de verbindingen van component (II) wordt bijvoorbeeld beschreven in US-A-4086204, US-A-6046304, US-A-4331586, US-A-4108829, US-A-4529760 en US-A-4477615.

- 30 Het product (B-4) kan analoog aan bekende werkwijzen worden bereid, zoals bijvoorbeeld door het laten reageren van een polyamine met de formule (B-4-1) met cyanuurchloride in een molverhouding van 1:2 tot 1:4 bij aanwezigheid van watervrij lithiumcarbonaat, natriumcarbonaat of kaliumcarbonaat in een organisch oplosmiddel zoals 1,2-dichloorethaan, toluen, xyleen, benzeen, dioxaan of tert-amylalcohol bij een temperatuur van  $-20^{\circ}\text{C}$  tot  $+10^{\circ}\text{C}$ , bij voorkeur  $-10^{\circ}\text{C}$  tot  $+10^{\circ}\text{C}$ , in het bijzonder  $0^{\circ}\text{C}$

tot +10°C, gedurende 2 tot 8 uur, gevolgd door reactie van het verkregen product met een 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine met de formule (B-4-2). De molverhouding van 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine tot polyamine met de formule (B-4-1) die wordt toegepast bedraagt bijvoorbeeld 4:1 tot 8:1. De hoeveelheid 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine kan in een portie of in meer dan een portie in intervallen van enkele uren worden toegevoegd.

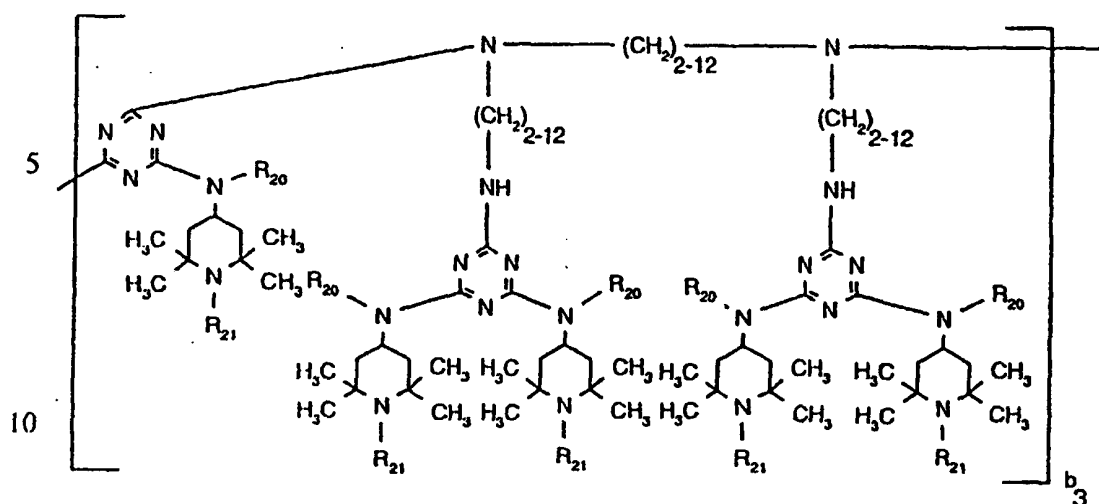
De molverhouding van polyamine met de formule (B-4-1) tot cyanuurchloride tot 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine met de formule (B-4-2) bedraagt bij voorkeur 1:3:5 tot 1:3:6.

Het volgende voorbeeld geeft een manier voor het bereiden van het voorkeursproduct (B-4-a).

Voorbeeld: 23,6 g (0,128 mol) cyanuurchloride, 7,43 g (0,0426 mol) N,N'-bis[3-amino-propyl]ethyleendiamine en 18 g (0,13 mol) watervrij kaliumcarbonaat laat men 3 uur bij 5°C onder roeren in 250 ml 1,2-dichloorethaan reageren. Het mengsel wordt nog 4 uur op kamertemperatuur verwarmd. Er wordt 29,0 g (0,128 mol) N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)butylamine toegevoegd en het verkregen mengsel wordt 2 uur op 60°C verwarmd. Er wordt nog eens 18 g (0,13 mol) watervrij kaliumcarbonaat toegevoegd en het mengsel wordt nog 6 uur op 60°C verwarmd. Het oplosmiddel wordt verwijderd door destillatie onder een licht vacuüm (200 mbar) en vervangen door xyleen. Er worden 19,4 g (0,085 mol) N-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)butylamine en 5,2 g (0,13 mol) gemalen natriumhydroxide toegevoegd, het mengsel wordt 2 uur onder terugvloei-coeling gekookt en het water dat is gevormd tijdens de reactie wordt, gedurende nog eens 12 uur, door azeotrope destillatie verwijderd. Het mengsel wordt gefiltreerd. De oplossing wordt gewassen met water en gedroogd boven Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Het oplosmiddel wordt afgedampt en het residu wordt bij 120-130°C onder vacuüm (0,1 mbar) gedroogd. Het gewenste product wordt als kleurloze hars verkregen.

In het algemeen kan het product (B-4) bijvoorbeeld worden weergegeven met een verbinding met de formule (B-4-α), (B-4-β) of (B-4-γ). Het kan ook de vorm hebben van een mengsel van deze drie verbindingen.

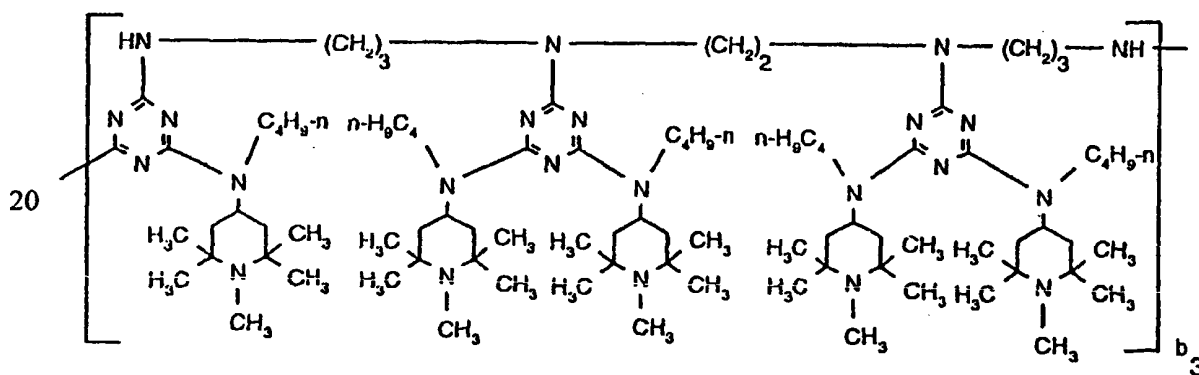




(B-4-γ).

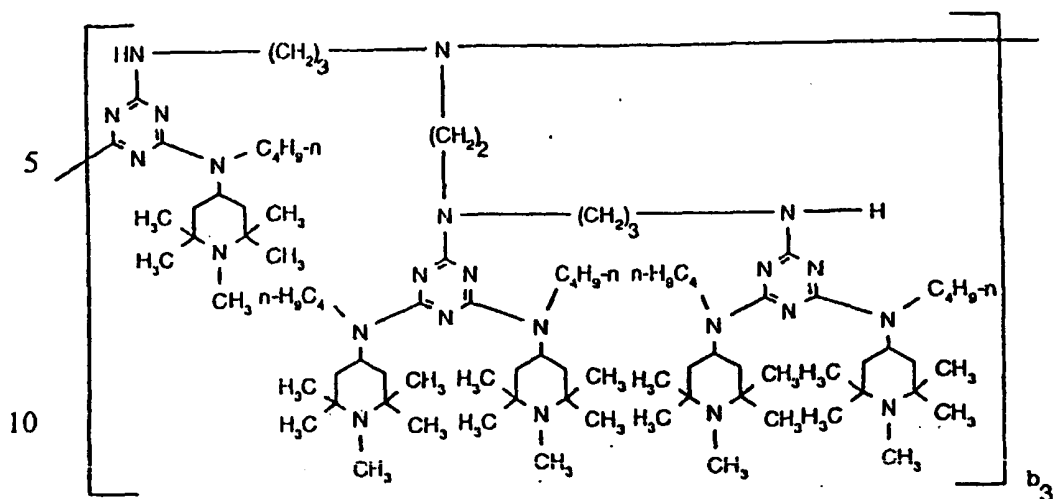
Een voorkeursbetekenis van de formule (B-4-α) is

15



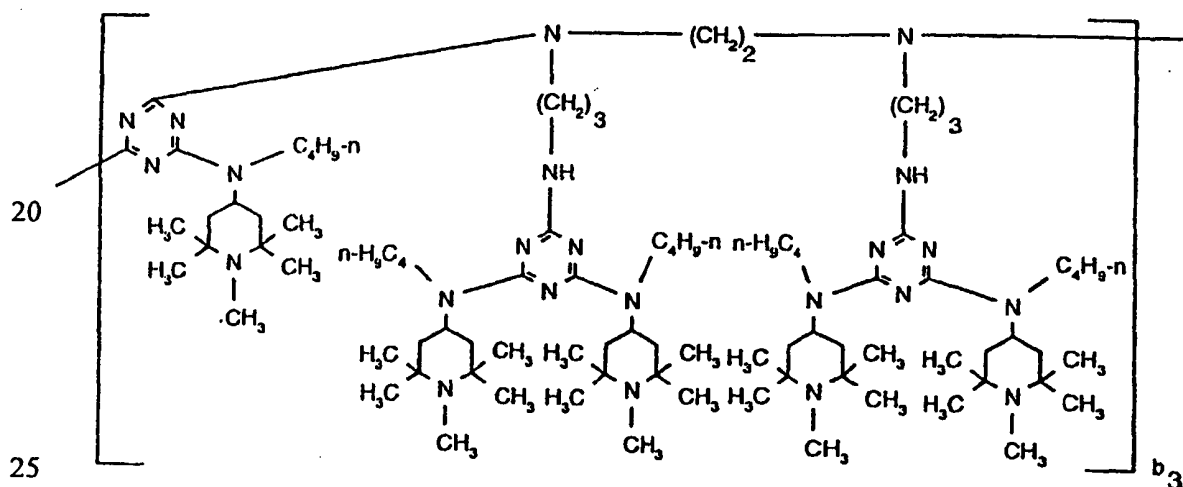
25

Een voorkeursbetekenis van de formule (B-4-β) is



Een voorkeursbetekenis van de formule (B-4- $\gamma$ ) is

15



In de bovenstaande formules (B-4- $\alpha$ ) tot (B-4- $\gamma$ ) is  $b_3$  bij voorkeur 2 tot 20, in het bijzonder 2 tot 10.

De sterisch gehinderde amineverbinding van component (I) wordt bij voorkeur  
 30 gekozen uit de groep die bestaat uit de volgende in de handel verkrijgbare producten:  
 TINUVIN 765 (RTM), TINUVIN 144 (RTM), ADK STAB LA-52 (RTM), ADK  
 STAB LA-62 (RTM), SANDUVOR 3056 (RTM), SANDUVOR PR 31 (RTM) en  
 GOODRITE UV 3159 (RTM).

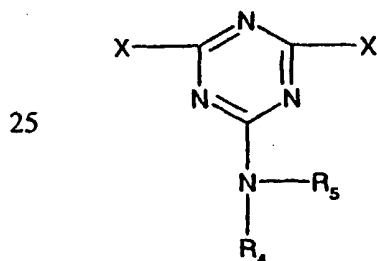
De N-gemethyleerde vorm (methylering van de stikstof in de 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylgroep) van het in de handel verkrijgbare product DASTIB 845 (RTM) kan eenvoudig worden verkregen volgens bekende werkwijzen, zoals bijvoorbeeld analoog aan de werkwijze die is beschreven in US-A-6046304, voorbeeld 2. De aldus verkregen  
 5 verbinding wordt eveneens bij voorkeur als component (I) toegepast.

De sterisch gehinderde amineverbinding van component (II) wordt bij voorkeur gekozen uit de groep die bestaat uit de volgende in de handel verkrijgbare producten: CYASORB UV 3529 (RTM), CHIMASSORB 119 (RTM) en ADK STAB LA-63 (RTM).

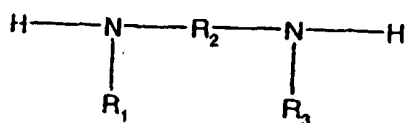
10 De N-gemethyleerde vorm (methylering van de stikstof in de 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinylgroep) van het in de handel verkrijgbare product CHIMASSORB 944 (RTM), CHIMASSORB 2020 (RTM) en UVASORB HA 88 (RTM) kan eveneens eenvoudig worden verkregen volgens bekende werkwijzen, zoals bijvoorbeeld analoog aan dezelfde werkwijze die hierboven is beschreven. De aldus verkregen verbindingen  
 15 worden eveneens bij voorkeur toegepast als component (II).

De betekenissen van de eindgroepen die de vrije valenties in de verbindingen met de formules (B-1), (B-3), (B-4- $\alpha$ ), (B-4- $\beta$ ) en (B-4- $\gamma$ ) verzadigen hangen af van de werkwijzen die worden toegepast voor de bereiding daarvan. De eindgroepen kunnen ook worden gemodificeerd na de bereiding van de verbindingen.

20 Als de verbindingen met de formule (B-1) worden bereid door het laten reageren van een verbinding met de formule



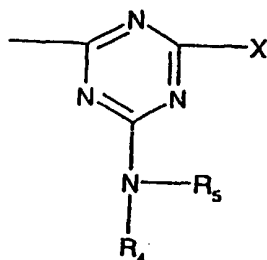
30 waarbij X bijvoorbeeld halogeen, in het bijzonder chloor, is en  $R_4$  en  $R_5$  zijn zoals hierboven gedefinieerd, met een verbinding met de formule



5

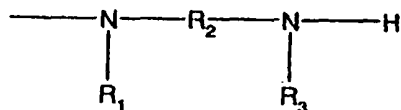
waarbij  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  en  $\text{R}_3$  zijn zoals hierboven gedefinieerd, is de eindgroep die is gebonden aan de diaminorest waterstof of

10



15

en is de eindgroep die is gebonden aan de triazinerest  $\text{X}$  of



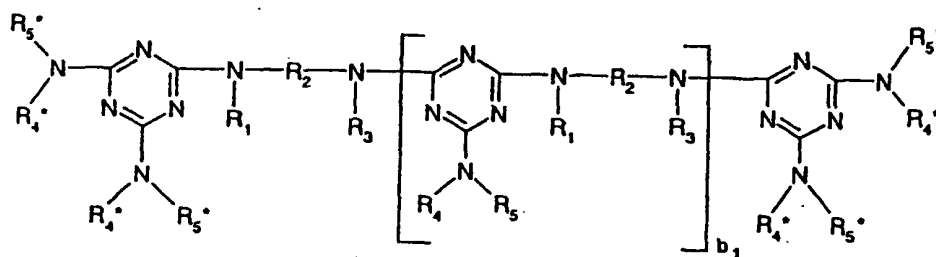
20

Als  $\text{X}$  halogeen is, is het voordelig dit te vervangen door bijvoorbeeld  $-\text{OH}$  of een aminogroep als de reactie is voltooid. Voorbeelden van aminogroepen die genoemd kunnen worden zijn pyrrolidine-1-yl, morfolino,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{alkyl})_2$  en  $-\text{NR}(\text{C}_1\text{-C}_8\text{ alkyl})$ , waarbij  $\text{R}$  waterstof of een groep met de formule (b-I) is.

25

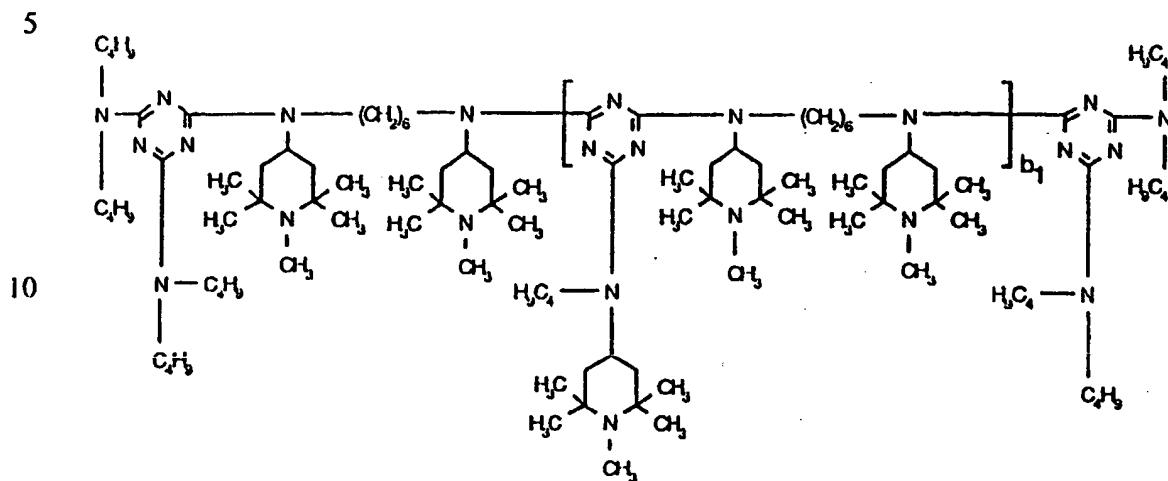
De verbindingen met de formule (B-1) omvatten tevens verbindingen met de formule

30



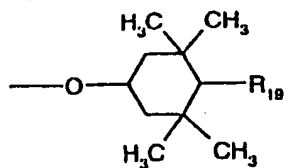
waarbij  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  en  $b_1$  zijn zoals hierboven gedefinieerd en  $R_4^*$  een van de betekenissen van  $R_4$  heeft en  $R_5^*$  een van de betekenissen van  $R_5$  heeft.

Een van de verbindingen met de formule (B-1) die bijzondere voorkeur heeft is



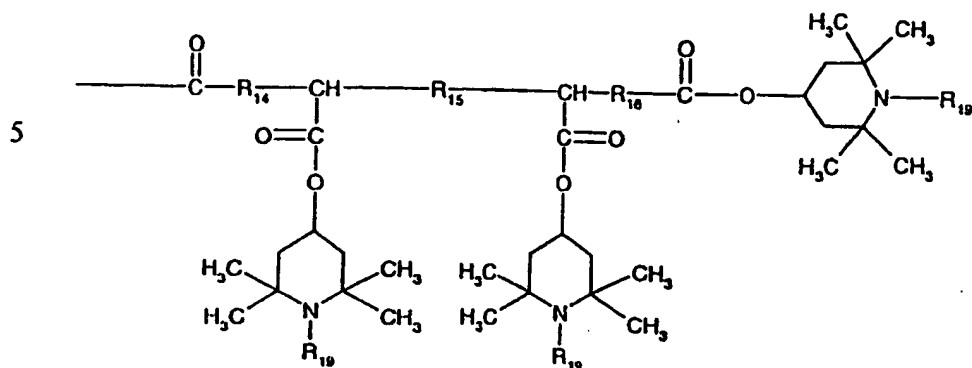
De bereiding van deze verbinding wordt algemeen beschreven in bijvoorbeeld US-A-6046304.

In de verbindingen met de formule (B-3) is de eindgroep die is gebonden aan de carbonylrest bijvoorbeeld



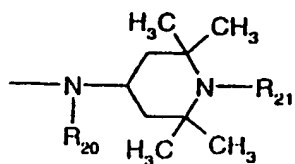
25 en is de eindgroep die is gebonden aan de zuurstofrest bijvoorbeeld





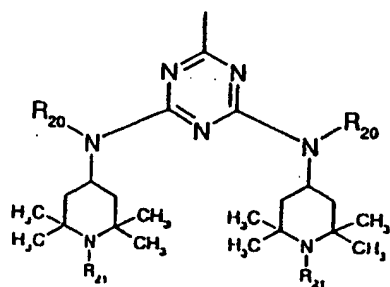
In de verbindingen met de formules (B-4- $\alpha$ ), (B-4- $\beta$ ) en (B-4- $\gamma$ ) is de eindgroep die is gebonden aan de triazinerest bijvoorbeeld Cl of een groep

15



en is de eindgroep die is gebonden aan de aminorest bijvoorbeeld waterstof of een groep

25



Een stabilisatormengsel dat de voorkeur heeft is een mengsel waarbij

- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -1) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -1); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -1) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -2); of
- 5 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -1) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -3); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -1) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4); of
- 10 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -2) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -1); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -2) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -2); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -2) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -3); of
- 15 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -2) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -3) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -1); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -3) en component (II) wordt gekozen uit
- 20 klasse ( $\beta$ -2); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -3) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -3); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -3) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4); of
- 25 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -4) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -1); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -4) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -2); of
- component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -4) en component (II) wordt gekozen uit
30. klasse ( $\beta$ -3); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -4) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -1); of

5 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -2); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -3); of

10 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4).

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm

is  $m_1$  1, 2 of 4,

als  $m_1$  1 is, is  $E_2$   $C_{12}$ - $C_{20}$  alkyl,

als  $m_1$  2 is, is  $E_2$   $C_2$ - $C_{10}$  alkyleen of een groep met de formule (a-I)

15 is  $E_3$   $C_1$ - $C_4$  alkyl,

is  $E_4$   $C_1$ - $C_6$  alkyleen en

zijn  $E_5$  en  $E_6$  onafhankelijk van elkaar  $C_1$ - $C_4$  alkyl en

als  $m_1$  4 is, is  $E_2$   $C_4$ - $C_8$  alkaantetrayl;

zijn twee van de resten  $E_7$  -COO-( $C_{10}$ - $C_{15}$  alkyl) en

20 zijn twee van de resten  $E_7$  een groep met de formule (a-II);

is  $E_9$   $C_{10}$ - $C_{14}$  alkyl;

is  $E_{12}$   $C_1$ - $C_4$  alkoxy;

zijn de resten  $E_{15}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2$ - $C_6$  alkyleen en

zijn de resten  $E_{16}$  onafhankelijk van elkaar  $C_1$ - $C_4$  alkyl of  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl;

25 zijn  $R_1$  en  $R_3$  onafhankelijk van elkaar een groep met de formule (b-I),

is  $R_2$   $C_2$ - $C_8$  alkyleen,

zijn  $R_4$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar waterstof,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl,  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl of een groep met de formule (b-I), of vormen de resten  $R_4$  en  $R_5$ , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring en

30 is  $b_1$  een getal van 2 tot 25;

zijn  $R_7$  en  $R_{11}$  onafhankelijk van elkaar waterstof of  $C_1$ - $C_4$  alkyl,

zijn  $R_8$ ,  $R_9$  en  $R_{10}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2$ - $C_4$  alkyleen en

zijn  $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, X_7$  en  $X_8$  onafhankelijk van elkaar een groep met de formule (b-II),

is  $R_{12}$  waterstof,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl of een groep met de formule (b-I);

zijn  $R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}$  en  $R_{18}$  onafhankelijk van elkaar een directe binding of  $C_1$ - $C_4$

5 alkyleen en

is  $b_2$  een getal van 1 tot 25;

zijn  $b'_3, b''_3$  en  $b'''_3$  onafhankelijk van elkaar een getal van 2 tot 4 en

is  $R_{20}$  waterstof,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl, fenyl of benzyl.

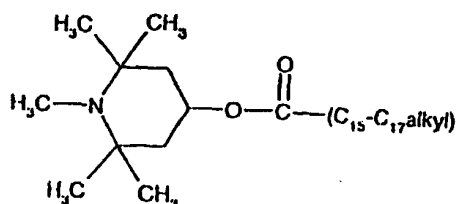
Een verdere voorkeursuitvoeringsvorm komt overeen met

10 een stabilisatormengsel, waarbij

component (I) een verbinding is met de formule (A-1-a), (A-1-b), (A-1-c), (A-1-d), (A-2-a), (A-3-a), (A-4-a) of (A-5-a); en

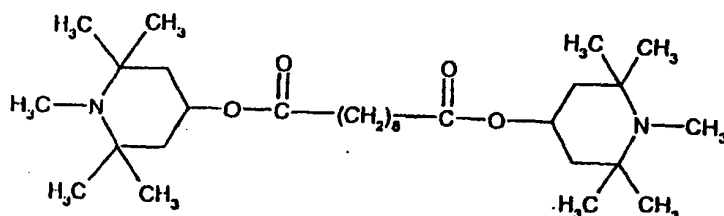
component (II) een verbinding is met de formule (B-1-a), (B-1-b), (B-1-c), (B-2-a), (B-3-a) of een product (B-4-a);

15



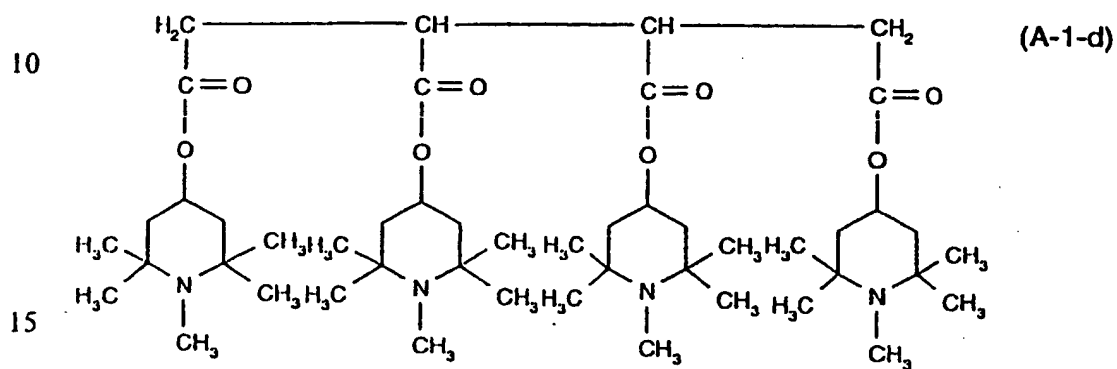
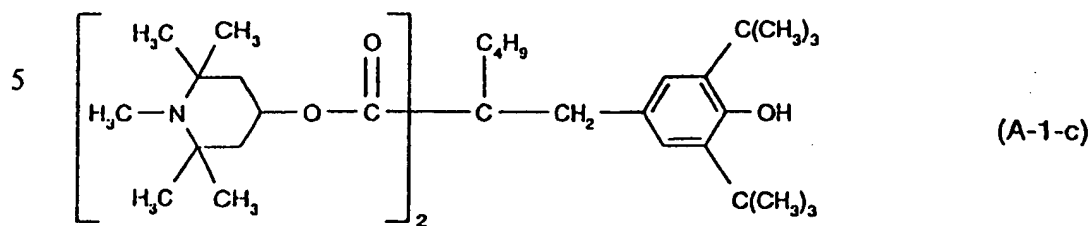
(A-1-a)

20



(A-1-b)

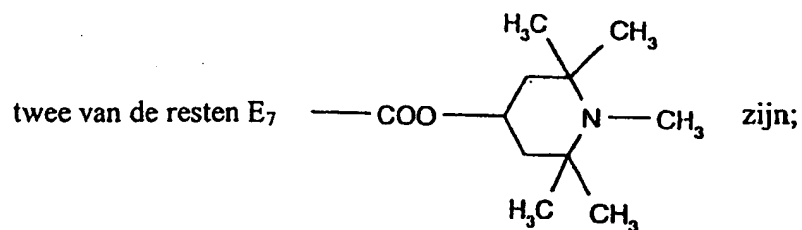
25

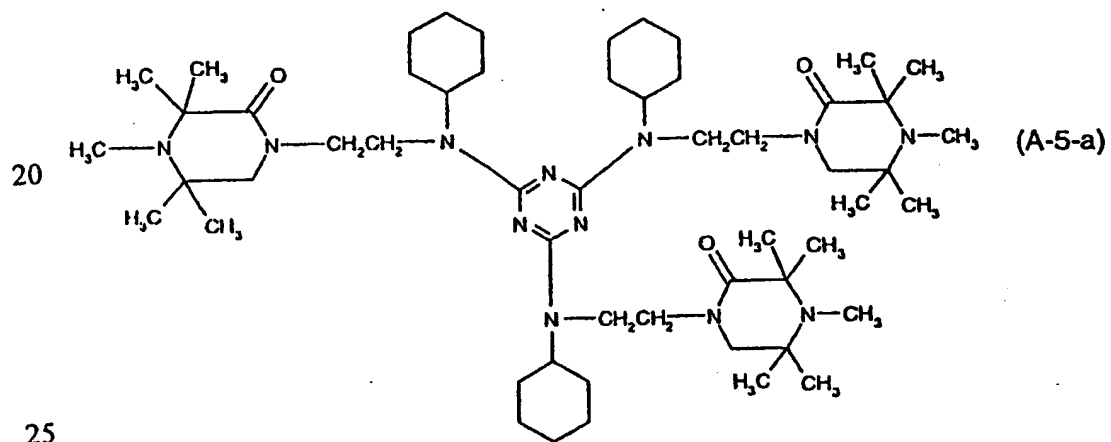
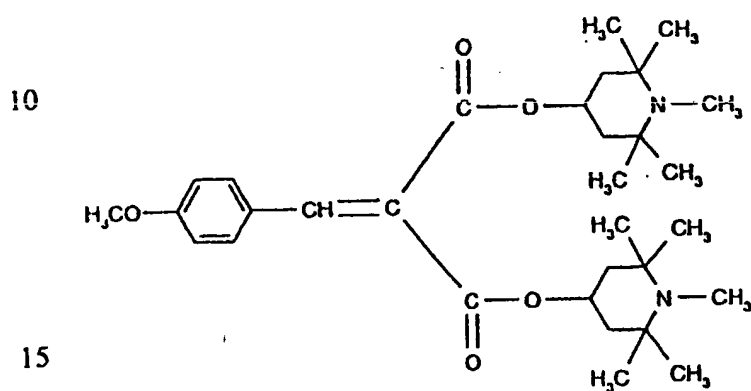
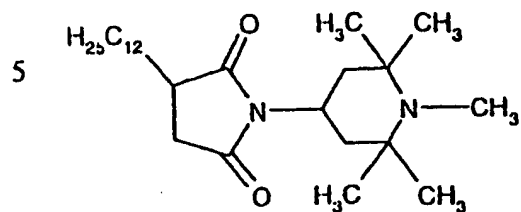


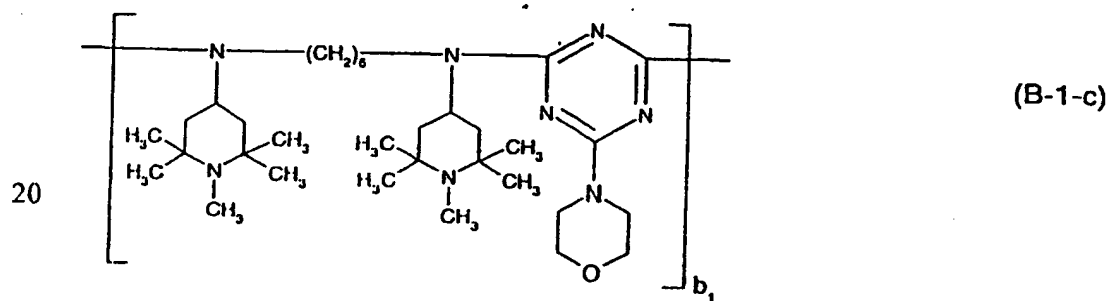
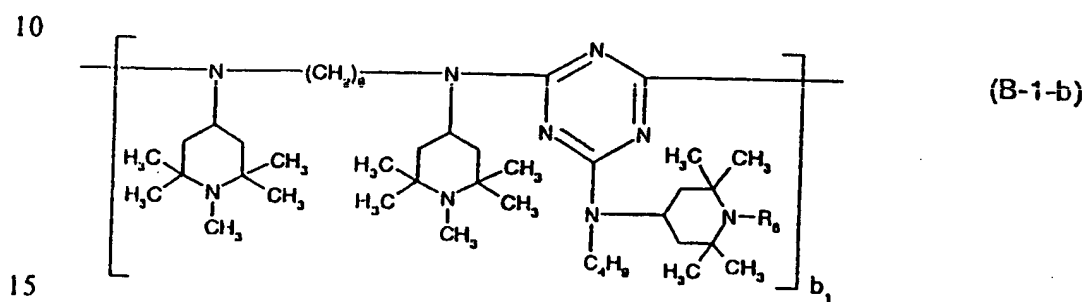
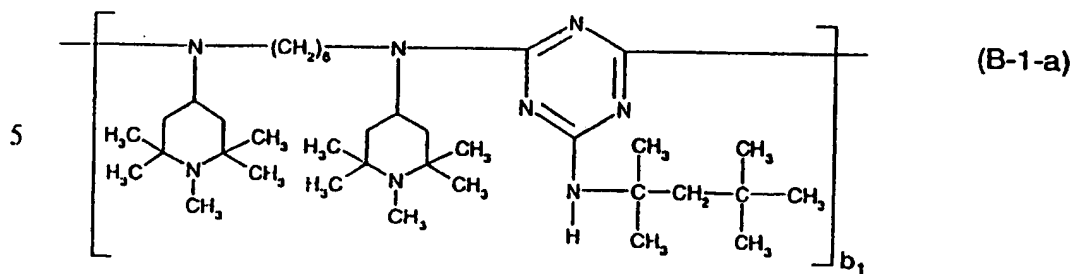
20

waarbij twee van de resten  $E_7$  -COO-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> zijn en

25

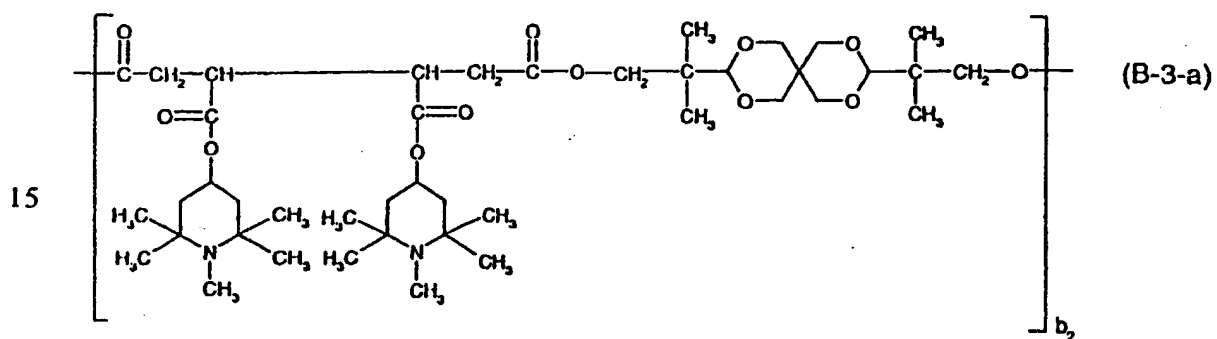
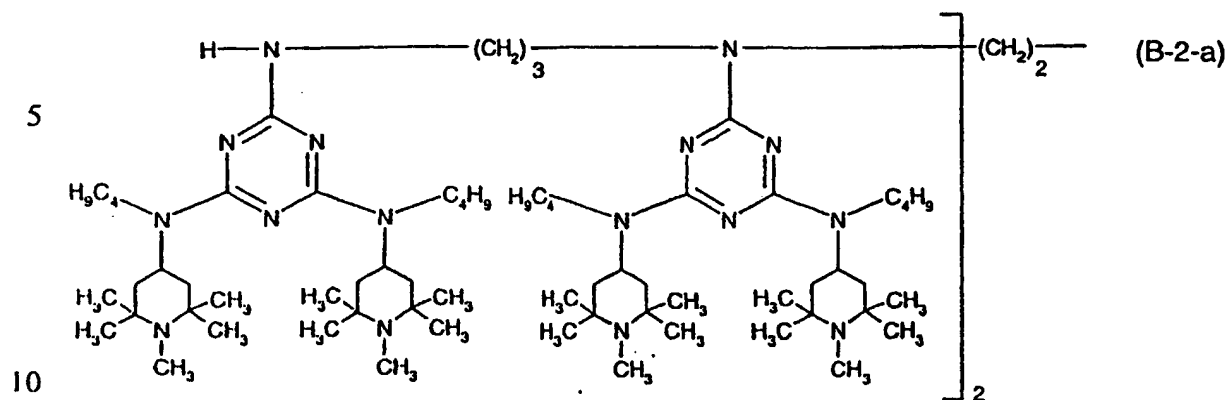






25

waarbij  $b_1$  een getal is van 2 tot 20;

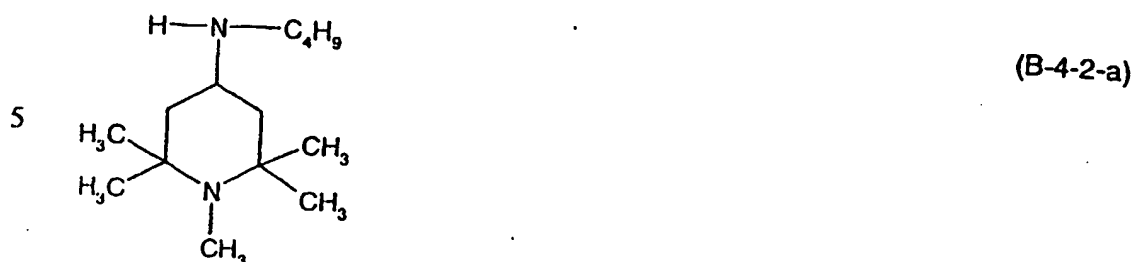
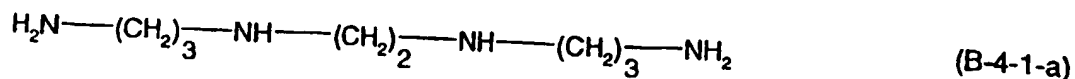


20

waarbij  $b_2$  een getal is van 1 tot 20;

25 een product (B-4-a) dat verkrijgbaar is door het laten reageren van een product, dat verkregen is door reactie van een polyamine met de formule (B-4-1-a) met cyaanur-chloride, met een verbinding met de formule (B-4-2-a).





Component (I) is bij voorkeur de verbinding met de formule (A-1-a), (A-1-b),  
 10 (A-1-c), (A-1-d), (A-2-a), (A-3-a), (A-4-a) of (A-5-a); en  
 component (II) is bij voorkeur de verbinding met de formule (B-1-c) of (B-2-a).

Component (I) is in het bijzonder de verbinding met de formule (A-1-b) en com-  
 ponent (II) is in het bijzonder de verbinding met de formule (B-1-c) of (B-2-a).

Voorkeursvoorbeelden van stabilisatormengsels volgens de onderhavige uitvin-  
 15 ding zijn:

1. Verbinding met de formule (A-1-a) + CHIMASSORB 119 (RTM)
2. TINUVIN 765 (RTM) + CHIMASSORB 119 (RTM)
3. TINUVIN 144 (RTM) + CHIMASSORB 119 (RTM)
4. ADK STAB LA-52 (RTM) + CHIMASSORB 119 (RTM)
- 20 5. ADK STAB LA-62 (RTM) + CHIMASSORB 119 (RTM)
6. SANDUVOR 3056 (RTM) + CHIMASSORB 119 (RTM)
7. SANDUVOR PR 31 (RTM) + CHIMASSORB 119 (RTM)
8. GOODRITE UV 3159 (RTM) + CHIMASSORB 119 (RTM)
9. Verbinding met de formule (A-1-a) + CYASORB UV 3529 (RTM)
- 25 10. TINUVIN 765 (RTM) + CYASORB UV 3529 (RTM)
11. TINUVIN 144 (RTM) + CYASORB UV 3529 (RTM)
12. ADK STAB LA-52 (RTM) + CYASORB UV 3529 (RTM)
13. ADK STAB LA-62 (RTM) + CYASORB UV 3529 (RTM)
14. SANDUVOR 3056 (RTM) + CYASORB UV 3529 (RTM)
- 30 15. SANDUVOR PR 31 (RTM) + CYASORB UV 3529 (RTM)
16. GOODRITE UV 3159 (RTM) + CYASORB UV 3529 (RTM)
17. Verbinding met de formule (A-1-a) + ADK STAB LA-63 (RTM)
18. TINUVIN 765 (RTM) + ADK STAB LA-63 (RTM)

19. TINUVIN 144 (RTM) + ADK STAB LA-63 (RTM)
20. ADK STAB LA-52 (RTM) + ADK STAB LA-63 (RTM)
21. ADK STAB LA-62 (RTM) + ADK STAB LA-63 (RTM)
22. SANDUVOR 3056 (RTM) + ADK STAB LA-63 (RTM)
- 5 23. SANDUVOR PR 31 (RTM) + ADK STAB LA-63 (RTM)
24. GOODRITE UV 3159 (RTM) + ADK STAB LA-63 (RTM)
25. Verbinding met de formule (A-1-a) + Verbinding met de formule (B-1-a)
26. TINUVIN 765 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-a)
27. TINUVIN 144 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-a)
- 10 28. ADK STAB LA-52 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-a)
29. ADK STAB LA-62 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-a)
30. SANDUVOR 3056 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-a)
31. SANDUVOR PR 31 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-a)
32. GOODRITE UV 3159 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-a)
- 15 33. Verbinding met de formule (A-1-a) + Verbinding met de formule (B-1-b)
34. TINUVIN 765 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-b)
35. TINUVIN 144 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-b)
36. ADK STAB LA-52 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-b)
37. ADK STAB LA-62 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-b)
- 20 38. SANDUVOR 3056 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-b)
39. SANDUVOR PR 31 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-b)
40. GOODRITE UV 3159 (RTM) + Verbinding met de formule (B-1-b)
41. Verbinding met de formule (A-1-a) + Product (B-4-a)
42. TINUVIN 765 (RTM) + Product (B-4-a)
- 25 43. TINUVIN 144 (RTM) + Product (B-4-a)
44. ADK STAB LA-52 (RTM) + Product (B-4-a)
45. ADK STAB LA-62 (RTM) + Product (B-4-a)
46. SANDUVOR 3056 (RTM) + Product (B-4-a)
47. SANDUVOR PR 31 (RTM) + Product (B-4-a)
- 30 48. GOODRITE UV 3159 (RTM) + Product (B-4-a)

Het in de handel verkrijgbare product TINUVIN 765 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-1-b).

Het in de handel verkrijgbare product TINUVIN 144 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-1-c).

Het in de handel verkrijgbare product ADK STAB LA-52 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-1-d).

- 5        Het in de handel verkrijgbare product ADK STAB LA-62 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-2-a).

Het in de handel verkrijgbare product SANDUVOR 3056 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-3-a).

- 10       Het in de handel verkrijgbare product SANDUVOR PR 31 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-4-a).

Het in de handel verkrijgbare product GOODRITE UV 3159 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-5-a).

Het in de handel verkrijgbare product CHIMASSORB 119 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-2-a).

- 15       Het in de handel verkrijgbare product CYASORB UV 3529 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-1-c).

Het in de handel verkrijgbare product ADK STAB LA-63 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-3-a).

- 20       Een verdere voorkeursuitvoeringsvorm van deze uitvinding heeft betrekking op een stabilisatormengsel dat bovendien  
(X-1) een pigment of  
(X-2) een UV-absorptiemiddel of  
(X-3) een pigment en een UV-absorptiemiddel bevat.

Het pigment (component (X-1)) kan een anorganisch of organisch pigment zijn.

- 25       Voorbeelden van anorganische pigmenten zijn titaandioxide, zinkoxide, roet, cadmiumsulfide, cadmiumselenide, chroomoxide, ijzeroxide, loodoxide enzovoort.

Voorbeelden van organische pigmenten zijn azo-pigmenten, antrachinonen, ftalocyaninen, tetrachloorisoindolinonen, chinacridonen, isoindolinen, perylenen, pyrrolopyrrolen (zoals Pigment Red 254) enzovoort.

- 30       Alle pigmenten die worden beschreven in "Gächter/Müller: Plastics Additives handbook, derde druk, Hanser Publishers, Munchen, Wenen, New York", bladzijde 647 tot 659, punt 11.2.1.1 tot 11.2.4.2 kunnen worden toegepast als component (X-1).

Een pigment dat bijzondere voorkeur heeft is titaandioxide, eventueel in combinatie met een organisch pigment.

Voorbeelden van dergelijke organische pigmenten zijn:

C.I. (Colour Index) Oigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow  
 5 138, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 162, C.I.  
 Pigment Yellow 168, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Yellow 183, C.I. Pigment  
 Red 44, C.I. Pigment Red 170, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 214, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 272, C.I. Pigment Red 48:2,  
 C.I. Pigment Red 48:3, C.I. Pigment Red 53:1, C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment  
 10 Green 7, C.I. Pigment Blue 15:1, C.I. Pigment Blue 15:3 en C.I. Pigment Violet 19.

Voorbeelden van het UV-absorptiemiddel (component (X-2)) zijn een 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, een 2-hydroxybenzofenon, een ester van gesubstitueerd of ongesubstitueerd benzoëzuur, een acrylaat, een oxamide, een 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazine, een monobenzoaat van resorcinol of een formamidine.

15 De 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazool is b.v. 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl-ethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonyl-ethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-ylfenol] of het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-2H-benzotriazool met polyethyleenglycol 300;  $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3-]_2$ , waarbij R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

20  
25  
30

2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool en 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool hebben de voorkeur.

Het 2-hydroxybenzofenon is bijvoorbeeld het 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4-trihydroxy- of 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

2-hydroxy-4-octyloxybenzofenon heeft de voorkeur.

De ester van een gesubstitueerd of ongesubstitueerd benzoëzuur is bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaaat, fenylsalicylaaat, octylfenylsalicylaaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester en 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester hebben de voorkeur.

Het acrylaat is bijvoorbeeld  $\alpha$ -cyaan- $\beta,\beta$ -difenylacrylzuur-ethylester resp. -isooctylester,  $\alpha$ -carbomethoxykaneelzuur-methylester,  $\alpha$ -cyaan- $\beta$ -methyl-p-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester,  $\alpha$ -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester of N-( $\beta$ -carbomethoxy- $\beta$ -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

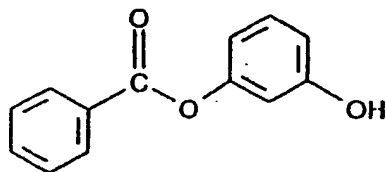
Het oxamide is bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide of het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide of mengsels van ortho- en para-methoxy- digesubstitueerde oxaniliden alsmede van o- en p-ethoxy- digesubstitueerde oxaniliden.

Het 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazine is bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-

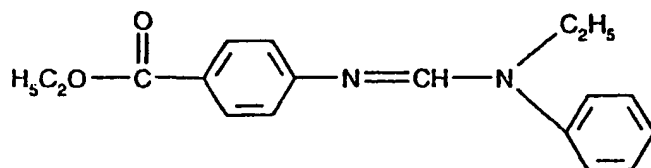
propyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyl-  
oxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-  
[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-  
1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-  
4-methoxyfenyl)-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hy-  
droxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine of 2-(2-hydroxyfenyl)-4-(4-methoxyfenyl)-6-fenyl-  
1,3,5-triazine.

2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine en 2-(2-  
hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazine hebben de voorkeur.

Het monobenzoaat van resorcinol is bijvoorbeeld de verbinding met de formule



Het formamidine is bijvoorbeeld de verbinding met de formule



Het UV-absorptiemiddel is in het bijzonder een 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotri-  
azool, een 2-hydroxybenzofenon of een hydroxyfenyltriazine.

Het stabilisatormengsel volgens deze uitvinding is geschikt voor het stabiliseren  
van organische materialen tegen door licht, warmte of oxidatie geïnduceerde afbraak.  
Voorbeelden van dergelijke organische materialen zijn de volgende:

1. Polymeren van mono- en dialkenen, bijvoorbeeld polypropreen, polyisobuteen,  
polybuteen-1, poly-4-methylpenteen-1, polyisopreen of polybutadieen, alsook polyme-  
ren van cycloalkenen, zoals bijvoorbeeld van cyclopenteen of norborneen; verder poly-  
etheen (dat eventueel kan zijn verknoopt), bijvoorbeeld polyetheen met hoge dichtheid  
(HDPE), polyetheen met hoge dichtheid en een hoog molecuulgewicht (HDPE-HMW),

polyetheen met hoge dichtheid en een ultrahog molecuulgewicht (HDPE-UHMW), polyetheen met gemiddelde dichtheid (MDPE), polyetheen met lage dichtheid (LDPE), lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE), (VLDPE) en (ULDPE) of polyvinylcyclohexaan.

5 Polyalkenen, d.w.z. de polymeren van monoalkenen die zijn weergegeven in de voorgaande alinea, in het bijzonder polyetheen en polypropeen, kunnen worden bereid volgens verschillende, en in het bijzonder de volgende, werkwijzen:

- a) radikaal-polymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij verhoogde temperatuur).
- 10 b) door middel van een katalysator, waarbij de katalysator gewoonlijk een of meer metalen uit de groepen IVb, Vb, VIb of VIII van het Periodiek Systeem bevat. Deze metalen hebben gewoonlijk een of meer liganden, zoals oxiden, halogeniden, alcoholaten, esters, ethers, aminen, alkylgroepen, alkenylgroepen en/of arylgroepen, die ofwel een  $\pi$ - ofwel een  $\sigma$ -coördinatie kunnen hebben. Deze
- 15 metaalcomplexen kunnen in de vrije vorm zijn of ze kunnen zijn gefixeerd op dragers, zoals bijvoorbeeld op geactiveerd magnesiumchloride, titaan(III)chloride, aluminiumoxide of siliciumoxide. Deze katalysatoren kunnen oplosbaar of onoplosbaar zijn in het polymerisatiemedium. De katalysatoren kunnen als zodanig bij de polymerisatie actief zijn of er kunnen verdere activeermiddelen
- 20 worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld metaalalkylen, metaalhydriden, metaalalkylhalogeniden, metaalalkyloxiden of metaalalkyloxanen, waarbij deze metalen elementen zijn van de groepen Ia, IIa en/of IIIa van het Periodiek Systeem. De activeermiddelen kunnen bijvoorbeeld met verdere ester-, ether-, amine- of silylether-groepen zijn gemodificeerd. Deze katalysator-systemen worden ge-
- 25 woonlijk als Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler(-Natta)-, TNZ (DuPont)-, metallocen- of Single-Site-katalysatoren (SSC) aangeduid.

2. Mengsels van de polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld mengsels van polypropeen met polyisobuteen, polypropeen met polyetheen (bijvoorbeeld PP/HDPE, PP/LDPE) en mengsels van verschillende soorten polyetheen (bijvoorbeeld

30 LDPE/HDPE).

3. Copolymeren van mono- en dialkenen met elkaar of met andere vinylmonomeren, zoals bijvoorbeeld etheen/propeen-copolymeren, lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE) en mengsels daarvan met polyetheen met lage dichtheid (LDPE), pro-

peen/buteen-1-copolymeren, propeen/isobuteen-copolymeren, etheen/buteen-1-copolymeren, etheen/hexeen-copolymeren, etheen/methylpenteen-copolymeren, etheen/hepteen-copolymeren, etheen/octeen-copolymeren, propeen/butadien-copolymereen, isobuteen/isopreen-copolymeren, etheen/alkylacrylaat-copolymeren, etheen/alkylmethacrylaat-copolymeren, etheen/vinylacetaat-copolymeren en de copolymeren daarvan met koolmonoxide of etheen/acrylzuur-copolymeren en de zouten (ionomeren) daarvan, alsook terpolymeren van etheen met propeen en een dieen, zoals hexadien, dicyclopentadien of ethylideennorborneen; verder mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld polypropeen/ethleen-propeen-copolymeren, LDPE/ethleen-vinylacetaat-copolymeren (EVA), LDPE/ethleen-acrylzuur-copolymeren (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA en alternerende of statistisch opgebouwde polyalkeen/koolmonoxide-copolymeren en mengsels daarvan met andere polymeren, zoals bijvoorbeeld polyamiden.

4. Koolwaterstof-harsen (bijvoorbeeld  $C_5-C_9$ ), inclusief gehydrogeneerde modificaties daarvan (b.v. tackifiers) en mengsels van polyalkenen en zetmeel.

5. Polystyreen, poly(p-methylstyreen), poly( $\alpha$ -methylstyreen).

6. Copolymeren van styreen of  $\alpha$ -methylstyreen met diënen of acryl-derivaten, zoals bijvoorbeeld styreen/butadien, styreen/acrylonitril, styreen/alkylmethacrylaat, styreen/butadien/alkylacrylaat en -methacrylaat, styreen/maleïnezuuranhydride, styreen/acrylonitril/methylacrylaat; mengsels met een hoge slagvastheid van styreen-copolymeren en een ander polymeer, zoals bijvoorbeeld een polyacrylaat, een dieen-polymeer of een etheen/propeen/dieen-terpolymeer; en blokcopolymeren van styreen, zoals bijvoorbeeld styreen/butadien/styreen, styreen/isopreen/styreen, styreen/ethleen/buteen/styreen of styreen/ethleen/propeen/styreen.

7. Entcopolymeren van styreen of  $\alpha$ -methylstyreen, zoals bijvoorbeeld styreen aan polybutadien, styreen aan polybutadien-styreen- of polybutadien-acrylonitril-copolymeren; styreen en acrylonitril (of methacrylonitril) aan polybutadien; styreen, acrylonitril en methylmethacrylaat aan polybutadien; styreen en maleïnezuuranhydride aan polybutadien; styreen, acrylonitril en maleïnezuuranhydride of maleïmide aan polybutadien; styreen en maleïmide aan polybutadien; styreen en alkylacrylaten resp. alkylmethacrylaten aan polybutadien; styreen en acrylonitril aan etheen/propeen/dieen-terpolymeren; styreen en acrylonitril aan polyalkylacrylaten of polyalkylmethacrylaten, styreen en acrylonitril aan acrylaat/butadien-copolymeren, alsook mengsels



daarvan met de copolymeren die onder 6) zijn genoemd, die bijvoorbeeld bekend staan als ABS-, MBS-, ASA- of AES-polymeren.

8. Halogeen bevattende polymeren, zoals bijvoorbeeld polychloropreen, gechloreerde rubbers, het gechloreerde en gebromeerde copolymeer van isobuteen-isopreen  
 5 (halogeenbutylrubber), gechloreerd of gesulfochloreerd polyetheen, copolymeren van etheen en gechloreerd etheen, epichloorhydrine-homo- en -copolymeren, in het bijzonder polymeren van halogeen bevattende vinylverbindingen, zoals bijvoorbeeld polyvinylchloride, polyvinylideenchloride, polyvinylfluoride, polyvinylideenfluoride, alsook copolymeren daarvan, zoals vinylchloride/vinylideenchloride-, vinylchloride/  
 10 vinylacetaat- of vinylideenchloride/vinylacetaat-copolymeren.

9. Polymeren die zijn afgeleid van  $\alpha,\beta$ -onverzadigde zuren en derivaten daarvan, zoals polyacrylaten en polymethacrylaten; met butylacrylaat slagvast gemodificeerde polymethylmethacrylaten, polyacrylamiden en polyacrylonitrillen.

10. Copolymeren van de monomeren die onder 9) zijn genoemd met elkaar of  
 15 met andere onverzadigde monomeren, zoals bijvoorbeeld acrylonitril/butadien-copolymeren, acrylonitril/alkylacrylaat-copolymeren, acrylonitril/alkoxyalkylacrylaat-copolymeren of acrylonitril/vinylhalogenide-copolymeren of acrylonitril/alkylmethacrylaat/butadien-terpolymeren.

11. Polymeren die zijn afgeleid van onverzadigde alcoholen en aminen of de  
 20 acyl-derivaten of acetalen daarvan, zoals polyvinylalcohol, polyvinylacetaat, -stearaat, -benzooat, -maleaat, polyvinylbutyral, polyallylfataat of polyallylmelamine; alsook de copolymeren daarvan met de alkenen die onder 1) zijn genoemd.

12. Homo- en copolymeren van cyclische ethers, zoals polyalkyleenglycolen, polyethyleenoxide, polypropyleenoxide of copolymeren daarvan met bisglycidylethers.

25 13. Polyacetalen, zoals polyoxymethyleen en die polyoxymethylenen, die ethyleenoxide als comonomeer bevatten; polyacetalen die zijn gemodificeerd met thermoplastische polyurethanen, acrylaten of MBS.

14. Polyfenyleenoxiden en -sulfiden en mengsels van polyfenyleenoxiden met styreen-polymeren of polyamiden.

30 15. Polyurethanen die zijn afgeleid van polyethers, polyesters en polybutadienen met hydroxyl-eindgroepen enerzijds en alifatische of aromatische polyisocyanaten anderzijds, alsook de precursors daarvan.

16. Polyamiden en copolyamiden die zijn afgeleid van diaminen en dicarbonzu-

ren en/of van aminocarbonzuren of de overeenkomende lactamen, zoals polyamide-4, polyamide-6, polyamide-6/6, -6/10, -6/9, -6/12, -4/6, -12/12, polyamide-11, polyamide-12, aromatische polyamiden die uitgaan van m-xyleen, diamine en adipinezuur; polyamiden die zijn bereid uit hexamethyleendiamine en iso- en/of tereftaalzuur en eventueel een elastomeer als modificeermiddel, bijvoorbeeld poly-2,4,4-trimethylhexamethyleentereftalamide of poly-m-fenyleenisoftalamide; en tevens blokcopolymeren van de hiervoor genoemde polyamiden met polyalkenen, alkeen-copolymeren, ionomeren of chemisch gebonden of geënte elastomeren; of met polyethers, zoals b.v. met polyethyleenglycol, polypropyleenglycol of polytetramethyleenglycol; alsook met EPDM of ABS gemodificeerde polyamiden of copolyamiden; alsmede tijdens de verwerking gecondenseerde polyamiden ("RIM-polyamide-systemen").

17. Polyurea, polyimiden, polyamide-imiden, polyetherimiden, polyesterimiden, polyhydantoïnen en polybenzimidazolen.

18. Polyesters die zijn afgeleid van dicarbonzuren en diolen en/of van hydroxycarbonzuren of de overeenkomende lactonen, zoals polyethyleentereftalaat, polybutyleentereftalaat, poly-1,4-dimethylolcyclohexaantereftalaat, polyalkyleennaftalaat (PAN) en polyhydroxybenzoaten, alsook blok-polyetheresters die zijn afgeleid van polyethers met hydroxyl-eindgroepen; verder polyesters die zijn gemodificeerd met polycarbonaten of MBS.

19. Polycarbonaten en polyestercarbonaten.

20. Polysulfonen, polyethersulfonen en polyetherketonen.

21. Verknoopte polymeren die zijn afgeleid van aldehyden enerzijds en fenolen, urea of melaminen anderzijds, zoals fenol/formaldehyd-, ureum/formaldehyd- en melamine/formaldehydharsen.

22. Drogende en niet drogende alkydharsen.

23. Onverzadigde polyesterharsen die zijn afgeleid van copolyesters van verzadigde en onverzadigde dicarbonzuren met meerwaardige alcoholen, alsook vinylverbindingen als verknopingsmiddelen, alsook de halogeen bevattende modificaties daarvan met een lage brandbaarheid.

24. Verknoopbare acrylharsen die zijn afgeleid van gesubstitueerde acrylzuur-esters, zoals bijvoorbeeld van epoxyacrylaten, urethaanacrylaten of polyesteracrylaten.

25. Alkydharsen, polyesterharsen en acrylaatharsen die zijn verknoopt met melamineharsen, ureumharsen, isocyanaten, isocyanuraten, polyisocyanaten of epoxyhar-

sen.

26. Verknoopte epoxyharsen die zijn afgeleid van alifatische, cycloalifatische, heterocyclische of aromatische glycidylverbindingen, bijvoorbeeld producten van diglycidylethers van bisfenol-A en bisfenol-F, die zijn verknoopt met gebruikelijke hardingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld anhydriden of aminen, met of zonder versnellers.

27. Natuurlijke polymeren, zoals cellulose, natuurrubber, gelatine en chemisch gemodificeerde homologe derivaten daarvan, zoals cellulose-acetaten, -propionaten en -butyraten, resp. de cellulose-ethers, zoals methylcellulose; alsook natuurharsen en de derivaten daarvan.

28. Mengsels (polyblends) van de hiervoor genoemde polymeren, zoals bijvoorbeeld PP/EPDM, polyamide/EPDM of ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTB/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrylaten, POM/thermoplastisch PUR, PC/thermoplastisch PUR, POM/acrylaat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 en copolymeren, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS of PBT/PET/PC.

29. Natuurlijke en synthetische organische materialen, die zuivere monomere verbindingen of mengsels van dergelijke verbindingen zijn, bijvoorbeeld aardolie, dierlijke en plantaardige vetten, oliën en wassen, of oliën, wassen en vetten op basis van synthetische esters (b.v. ftalaten, adipaten, fosfaten of trimellitaten) en tevens mengsels van synthetische esters met aardolie in elke gewichtsverhouding, die gewoonlijk worden gebruikt als spin-samenstellingen, alsook waterige emulsies daarvan.

30. Waterige emulsies van natuurlijke of synthetische rubbers, zoals b.v. natuurrubber-latex of latices van gecarboxyleerde styreen/butadieen-copolymeren.

Deze uitvinding heeft derhalve tevens betrekking op een samenstelling die een organisch materiaal, dat onderhevig is aan door licht, warmte of oxidatie geïnduceerde afbraak, en het hierboven beschreven stabilisatormengsel omvat.

Een verdere uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor het stabiliseren van een organisch materiaal tegen door licht, warmte of oxidatie geïnduceerde afbraak, die het opnemen van het hierboven beschreven stabilisatormengsel in het organische materiaal omvat.

Het organische materiaal is bij voorkeur een synthetisch polymeer, in het bijzonder uit een van de bovenstaande groepen. Polyalkenen hebben de voorkeur en polyethen, polypropen, een polyethen-copolymeer of een polypropen-copolymeer hebben bijzondere voorkeur. Polypropen dat talk en/of andere vulstoffen (b.v.  $\text{CaCO}_3$ )

bevat heeft eveneens voorkeur. Verder hebben gepigmenteerde polyalkenen en gepigmenteerde polyamiden voorkeur. Acrylonitril/butadien/styreen heeft eveneens voorkeur als organisch materiaal.

De componenten (I), (II) en eventueel (X-1) en/of (X-2) kunnen ofwel afzonderlijk ofwel gemengd met elkaar aan het te stabiliseren organische materiaal worden toegevoegd.

De totale hoeveelheid van de twee sterisch gehinderde amineverbindingen (componenten (I) en (II)) in het te stabiliseren organische materiaal bedraagt bij voorkeur 0,005 tot 5%, in het bijzonder 0,01 tot 1% of 0,05 tot 1%, ten opzichte van het gewicht van het organische materiaal.

Het pigment (component (X-1)) is eventueel in een hoeveelheid van bij voorkeur 0,01 tot 10%, in het bijzonder 0,05 tot 1%, ten opzichte van het gewicht van het organische materiaal, in het organische materiaal aanwezig.

Het UV-absorptiemiddel (component (X-2)) is eventueel in een hoeveelheid van bij voorkeur 0,01 tot 1%, in het bijzonder 0,05 tot 0,5%, ten opzichte van het gewicht van het organische materiaal, in het organische materiaal aanwezig.

De totale hoeveelheid van component (X-3) (het pigment in combinatie met het UV-absorptiemiddel) bedraagt bij voorkeur 0,01 tot 10%, ten opzichte van het gewicht van het organische materiaal. De gewichtsverhouding van het UV-absorptiemiddel tot het pigment bedraagt bijvoorbeeld 2:1 tot 1:10.

Als het pigment dat wordt toegepast titaandioxide in combinatie met een organisch pigment zoals hierboven beschreven is, is titaandioxide bij voorkeur in een hoeveelheid van 0,01 tot 5%, ten opzichte van het gewicht van het organische materiaal, in het organische materiaal aanwezig en kan het organische pigment in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,01 tot 2%, ten opzichte van het gewicht van het organische materiaal, aanwezig zijn.

De gewichtsverhouding van componenten (I):(II) bedraagt bijvoorbeeld 1:10 tot 10:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De gewichtsverhouding van de componenten (I) en (II):(X-1) bedraagt bijvoorbeeld 1:100 tot 10:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De gewichtsverhouding van de componenten (I) en (II):(X-2) bedraagt bijvoorbeeld 1:5 tot 20:1, bij voorkeur 1:2 tot 2:1.

De gewichtsverhouding van de componenten (I) en (II):(X-3) bedraagt bijvoorbeeld 1:100 tot 10:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De bovenstaande componenten kunnen volgens bekende werkwijzen, bijvoorbeeld vóór of tijdens de vormgeving of door het aanbrengen van de opgeloste of gedispergeerde verbindingen op het organische materiaal, indien noodzakelijk met erop volgende verdamping van het oplosmiddel, in het te stabiliseren organische materiaal worden opgenomen. De componenten kunnen in de vorm van een poeder, granules of een stamsamenstelling, die deze componenten in een concentratie van bijvoorbeeld 2,5 tot 25 gew.% bevat, aan het organische materiaal worden toegevoegd.

Desgewenst kunnen de componenten (I) en (II) en eventueel (X-1) en/of (X-2) vóór het opnemen in het organische materiaal in de smelt met elkaar worden gemengd. Ze kunnen vóór of tijdens de polymerisatie of vóór het verknopen aan een polymeer worden toegevoegd.

De materialen die volgens deze uitvinding zijn gestabiliseerd kunnen in een grote verscheidenheid van vormen worden toegepast, zoals bijvoorbeeld als films, vezels, banden, vormgevingssamenstellingen, profielen of als bindmiddelen voor verf, hechtmiddelen of kits.

Het gestabiliseerde materiaal kan bovendien ook verscheidene gebruikelijke toevoegsels bevatten, zoals bijvoorbeeld:

#### 20     1. Antioxidantia

1.1 Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methylfenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylfenol, 2-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyclohexylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylfenol, lineaire of in de zijketen vertakte nonylfenolen, zoals b.v. 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol en mengsels daarvan.

1.2 Alkylthiomethylfenolen, bijvoorbeeld 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.

1.3 Hydrochinonen en gealkyleerde hydrochinonen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyfenol, 2,5-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-amylhydrochinon, 2,6-

difenyl-4-octadecyloxyfenol, 2,6-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylsteeraat, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)adipaat.

1.4 Tocoferolen, bijvoorbeeld  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol en  
5 mengsels daarvan (vitamine E).

1.5 Gehydroxyleerde thiodifenylothers, bijvoorbeeld 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-octylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disulfide.

10 1.6 Alkylideen-bisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methyleenbis[4-methyl-6-( $\alpha$ -methylcyclohexyl)fenol], 2,2'-methyleenbis(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(6-tert-butyl-4-isobutylfenol),  
15 2,2'-methyleenbis[6-( $\alpha$ -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-methyleenbis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methyleenbis(2,6-di-tert-butylfenol), 4,4'-methyleenbis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-butaan, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-  
20 3-n-dodecylmercaptobutaan, ethyleenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyraat], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyclopentadien, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylfenyl]tereftalaat, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butaan, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propan, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmercaptobutaan, 1,1,5,5-  
25 tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentaan.

1.7 O-, N- en S-benzylverbindingen, bijvoorbeeld 3,5,3',5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetaat, tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetaat, tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotereftalaat,  
30 bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide, isoocetyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetaat.

1.8 Gehydroxybenzyleerde malonaten, bijvoorbeeld dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonaat, dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-

benzyl)malonaat, didodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonaat; di[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat.

5     1.9 Aromatische hydroxybenzyl-verbindingen, bijvoorbeeld 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzeen, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzeen, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

10     1.10 Triazine-verbindingen, bijvoorbeeld 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanuraat, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat.

15     1.11 Benzylfosfonaten, bijvoorbeeld dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonaat, het Ca-zout van de monoethylester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur.

20     1.12 Acylaminofenolen, b.v. 4-hydroxylaurinezuuranilide, 4-hydroxystearinezuuranilide, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)carbaminezuur-octylester.

25     1.13 Esters van  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

30     1.14 Esters van  $\beta$ -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundeca-

nol, 3-thiapentadecanol; trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan; 3,9-bis[2-{3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-fenyl)propionyloxy}-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecaan.

- 1.15 Esters van  $\beta$ -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of  
 5 meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-  
 10 2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

- 1.16 Esters van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylazijnzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat,  
 15 N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

- 1.17 Amiden van  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur, zoals b.v. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethyleendiamine, N,N'-  
 20 bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazine.

1.18 Ascorbinezuur (vitamine C).

- 1.19 Amine-antioxidantia, zoals b.v. N,N'-diisopropyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenyleendiamine,  
 25 N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-dicyclohexyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di(naftyl-2)-p-fenyleendiamine, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-cyclohexyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, 4-(p-tolueensulfamoyl)di-  
 30 fenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, difenylamine, N-allyldifenylamine, 4-isopropoxydifenylamine, N-fenyl-1-naftylamine, N-(4-tert-octylfenyl)-1-naftylamine, N-fenyl-2-naftylamine, geoctyleerd difenylamine, b.v. p,p'-di-tert-octyldifenylamine, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylaminofenol, 4-nonanoylamino-



fenol, 4-dodecanoylamino-phenol, 4-octadecanoylamino-phenol, di(4-methoxyphenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-diaminodifenylmethaan, 4,4'-diaminodifenylmethaan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,2-di[(2-methylphenyl)amino]ethaan, 1,2-di(fenylamino)propaan, (o-tolyl)biguanide, di[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftylamine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde dodecyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylaminen, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, fenothiazine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octylfenothiazinen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-octylfenothiazinen, N-allylfenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleendiamine, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ol.

## 2. UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht

Nikkelverbindingen, zoals bijvoorbeeld nikkelcomplexen van 2,2'-thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenol], zoals het 1:1- of het 1:2-complex, eventueel met extra liganden, zoals n-butylamine, triethanolamine of N-cyclohexyldiethanolamine, nikkel-dibutyldithiocarbamaat, nikkelzouten van de monoalkyl-esters, b.v. de methyl- of ethylester, van 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylfosfonzuur, nikkelcomplexen van ketoxims, zoals van 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoxim, nikkelcomplexen van 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazool, eventueel met extra liganden.

3. Metaal-desactivatoren, zoals bijvoorbeeld N,N'-difenylloxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazool, bis(benzylideen)-oxalyldihydrazide, oxanilide, isoftaloyldihydrazide, sebacylbisfenylhydrazide, N,N'-diacetyladipoyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazide.

4. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl-pentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-

4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, diisodecyloxy-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tris(tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

5. Hydroxylaminen, zoals bijvoorbeeld N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine uit gehydrogeneerd talgvetamine.

6. Nitronen, zoals bijvoorbeeld N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-alfa-methylnitron, N-octyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-undecylnitron, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron, N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-octadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-hexadecylnitron, nitronen die zijn afgeleid van N,N-dialkylhydroxylamine dat is bereid uit gehydrogeneerd talgvetamine.

7. Thio-synergisten, zoals bijvoorbeeld thiodipropionzuur-dilaurylester of thiodipropionzuur-distearylester.

8. Peroxide vernietigende verbindingen, zoals bijvoorbeeld esters van  $\beta$ -thiodipropionzuur, bijvoorbeeld de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecylesters, mercaptobenzimidazool of het zink-zout van 2-mercaptobenzimidazool, zink-dibutyldithiocarbamaat, dioctadecyldisulfide, pentaerythritol-tetrakis( $\beta$ -dodecylmercapto)propionaat.

9. Basische co-stabilisatoren, zoals bijvoorbeeld melamine, polyvinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten, hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren, bijvoorbeeld Ca-stearaat, Zn-stearaat, Mg-behenaat, Mg-stearaat, Na-ricinoleaat en K-palmitaat, antimoonyrocatecholaat of tinpyrocatecholaat.

10. Kiemvormende middelen, zoals bijvoorbeeld anorganische stoffen, zoals b.v. talk, metaaloxiden zoals titaandioxide of magnesiumoxide, fosfaten, carbonaten of sulfaten van bij voorkeur aardalkalimetalen; organische verbindingen zoals mono- of po-

lycarbonzuren, alsmede de zouten daarvan, zoals b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipinezuur, difenylazijnzuur, natriumsuccinaat of natriumbenzoaat; polymeren, zoals b.v. ionogene copolymeren ("ionomeren").

5     11. Vulstoffen en versterkingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld calciumcarbonaat, silikaten, glasvezels, glazen kogels, asbest, talk, kaolien, mica, bariumsulfaat, metaaloxiden en -hydroxiden, roet, grafiet, houtmeel en meelsoorten of vezels van andere natuurproducten, synthetische vezels.

10    12. Overige toevoegsels, zoals bijvoorbeeld weekmakers, glijmiddelen, emulgatoren, pigmenten, rheologie-toevoegsels, katalysatoren, verloop-hulpmiddelen, optische bleekmiddelen, vlamwerende middelen, antistatische middelen en opblaasmiddelen.

15    13. Benzofuranonen resp. indolinonen, zoals bijvoorbeeld degene die zijn beschreven in US-A-4325863, US-A-4338244, US-A-5175312, US-A-5216052, US-A-5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 of EP-A-0591102, of 3-[4-(2-acetoxyethoxy)fenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)fenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]fenyl)benzofuran-2-on], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-dimethyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on.

20    De gewichtsverhouding van de totale hoeveelheid van de componenten (I) en (II) en eventueel (X-1) en/of (X-2) tot de totale hoeveelheid van de gebruikelijke toevoegsels kan bijvoorbeeld 100:1 tot 1:100 bedragen.

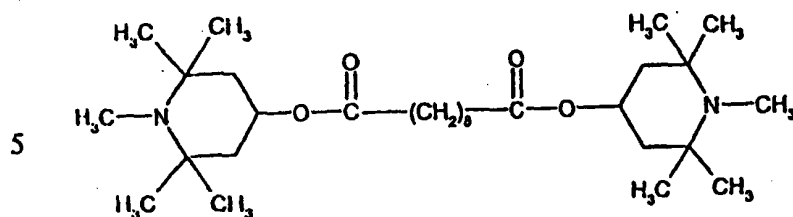
De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in de onderstaande voorbeelden. Alle percentages en delen hebben, tenzij anders vermeld, betrekking op het gewicht.

25

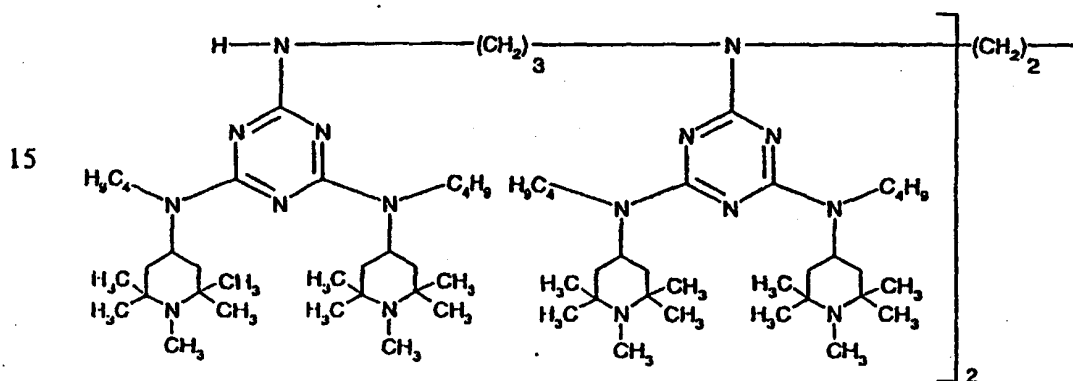
Stabilisatoren die worden toegepast in het volgende voorbeeld I:

Verbinding (A-1-b):

(TINUVIN 765 (RTM))

Verbinding (B-2-a):

10 (CHIMASSORB 119 (RTM))

Voorbeeld I: Stabilisatie tegen licht van polypropreen-homopolymeerfilms.

- 25 100 delen niet gestabiliseerd polypropreenpoeder (smeltvloei-index: 2,4 g/10 minuten bij 230°C en 2160 g) wordt 10 minuten bij 200°C in een Brabender-plastograaf met 0,05 delen pentaerythryl-tetrakis{3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propio-  
naat}, 0,05 delen tris{2,4-di-tert-butylfenyl}fosfiet, 0,1 deel Ca-stearaat, 0,25 delen titaandioxide (anataas) en het in tabel A weergegeven licht-stabilisatorsysteem ge-  
30 homogeniseerd. Het aldus verkregen materiaal wordt 6 min bij 260°C tussen twee alu-  
miniumplaten in een laboratoriumpers tot een 0,5 mm dikke film samengeperst, die onmiddellijk tot kamertemperatuur wordt afgekoeld in een met water gekoelde pers. Uit deze films van 0,5 mm worden monsters van 60 mm x 25 mm gesneden en bloot-

gesteld in een WEATHER-OMETER Ci 65 (temperatuur van de zwarte achtergrond  $63 \pm 2^\circ\text{C}$ , zonder sproeien met water).

Periodiek worden deze monsters uit de blootstellingsinrichting verwijderd en wordt het carbonylgehalte daarvan gemeten met een infrarood-spectrofotometer. De blootstellingstijd die overeenkomt met de vorming van een carbonylabsorptie van 0,1 in uur ( $T_{0,1}$ ) is een maat voor de efficiëntie van het stabilisatorsysteem.

Het synergistische effect van twee co-toevoegsels ( $(\alpha)$  en  $(\beta)$ ) wordt bepaald door vergelijking van de berekende  $T_{0,1}$ -waarde met de in werkelijkheid gemeten  $T_{0,1}$ -waarde. De  $T_{0,1}$ -waarden worden berekend op basis van de wet van additie (B. Ranby en J.F. Rabek; Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers, Principles and Applications, John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1975, bladzijden 418 en 419), volgens de volgende vergelijking:

$$\text{Verwachte stabiliserende activiteit} = \frac{\text{Stabiliserende activiteit van 100\% } (\alpha) + \text{stabiliserende activiteit van 100\% } (\beta)}{2}$$

Er is een synergistisch effect voor de desbetreffende twee co-toevoegsels als  $T_{0,1}$  gemeten  $> T_{0,1}$  berekend.

20 Tabel A:

Licht-stabilisatorsysteem	$T_{0,1}$ (uur) (gemeten)	$\frac{(T_{0,1})\alpha + (T_{0,1})\beta}{2}$ (uur) (= $T_{0,1}$ berekend)
zonder	390	
0,2% verbinding (A-1-b)	4630	
0,2% verbinding (B-2-a)	2460	
0,1% verbinding (A-1-b) + 0,1% verbinding (B-2-a)	>5475	3545

De combinatie van de verbindingen (A-1-b) en (B-2-a) toont een synergistisch effect.

## Conclusies

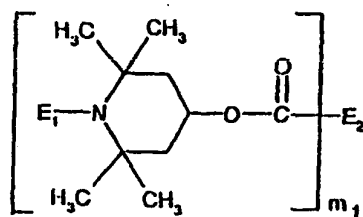
## 1. Stabilisatormengsel, bevattende

(I) een sterisch gehinderde amineverbinding die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit de klassen ( $\alpha$ -1), ( $\alpha$ -2), ( $\alpha$ -3), ( $\alpha$ -4) en ( $\alpha$ -5); en

(II) een sterisch gehinderde amineverbinding die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit de klassen ( $\beta$ -1), ( $\beta$ -2), ( $\beta$ -3) en ( $\beta$ -4);

( $\alpha$ -1) een verbinding met de formule (A-1)

10.



(A-1)

 $\beta$ -1

15

waarbij

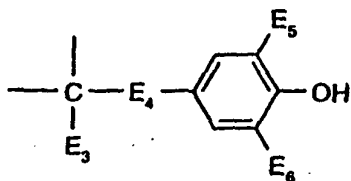
$E_1$   $C_1$ - $C_4$  alkyl is,

$m_1$  1, 2 of 4 is,

20 als  $m_1$  1 is,  $E_2$   $C_1$ - $C_{25}$  alkyl is,

als  $m_1$  2 is,  $E_2$   $C_1$ - $C_{14}$  alkyleen of een groep met de formule (a-1) is

25



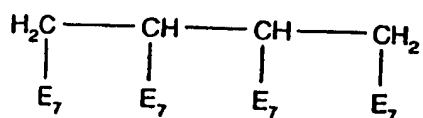
(a-1)

waarbij  $E_3$   $C_1$ - $C_{10}$  alkyl of  $C_2$ - $C_{10}$  alkenyl is,  $E_4$   $C_1$ - $C_{10}$  alkyleen is en

$E_5$  en  $E_6$  onafhankelijk van elkaar  $C_1$ - $C_4$  alkyl, cyclohexyl of methylcyclohexyl zijn en

30 als  $m_1$  4 is,  $E_2$   $C_4$ - $C_{10}$  alkaantetrayl is;

( $\alpha$ -2) een verbinding met de formule (A-2)



B-2

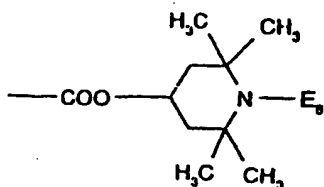
(A-2)

5

waarbij

twee van de resten  $\text{E}_7$  -COO-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  alkyl) zijn entwee van de resten  $\text{E}_7$  een groep met de formule (a-II) zijn

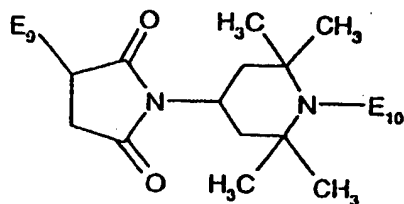
10



(a-II)

- 15 waarbij  $\text{E}_8$  een van de betekenissen van  $\text{E}_1$  heeft;  
 ( $\alpha$ -3) een verbinding met de formule (A-3)

20

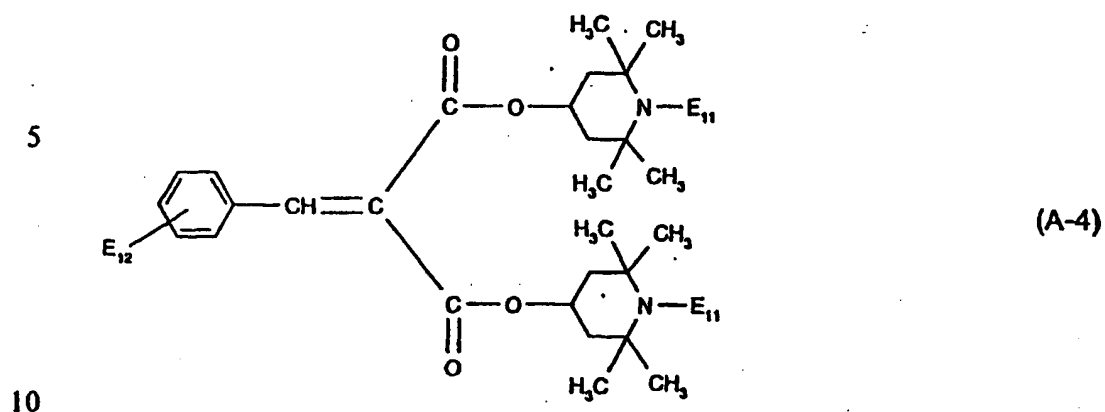


(A-3)

waarbij

 $\text{E}_9$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{24}$  alkyl is en

- 25  $\text{E}_{10}$  een van de betekenissen van  $\text{E}_1$  heeft;  
 ( $\alpha$ -4) een verbinding met de formule (A-4)



waarbij

de resten  $E_{11}$  onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van  $E_1$  hebben

15 en  $E_{12}$  waterstof,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl of  $C_1$ - $C_{12}$  alkoxy is;

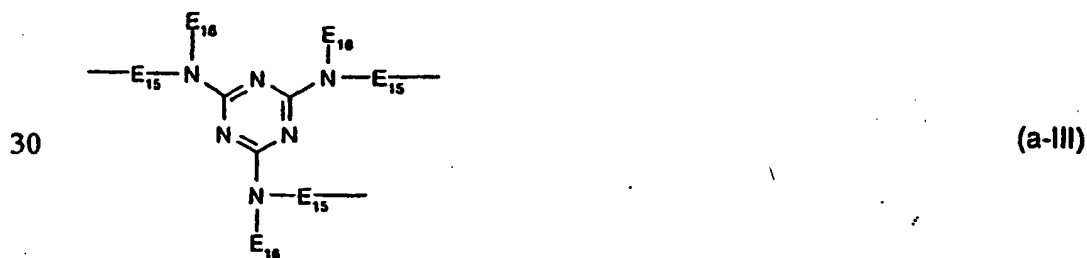
(A-5) een verbinding met de formule (A-5)



waarbij

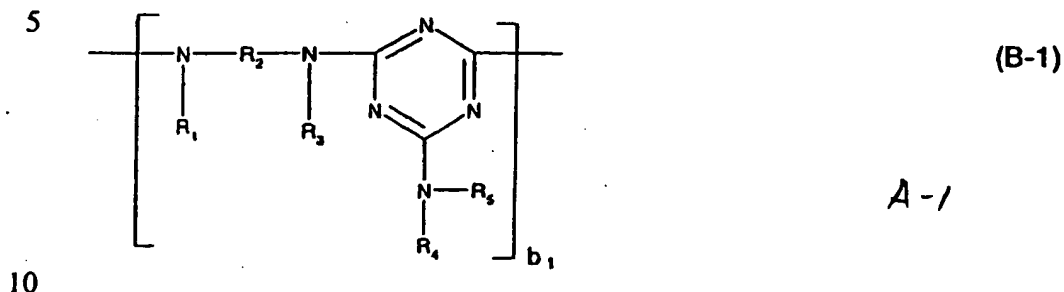
25  $E_{13}$  een van de betekenissen van  $E_1$  heeft en

$E_{14}$  een groep is met de formule (a-III)





waarbij de resten  $E_{15}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2-C_{12}$  alkyleen zijn en  
de resten  $E_{16}$  onafhankelijk van elkaar  $C_1-C_{12}$  alkyl of  $C_5-C_{12}$  cycloalkyl zijn;  
( $\beta$ -1) een verbinding met de formule (B-1)



waarbij

$R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar waterstof,  $C_1-C_{12}$  alkyl,  $C_5-C_{12}$  cycloalkyl,  
met  $C_1-C_4$  alkyl gesubstitueerd  $C_5-C_{12}$  cycloalkyl, fenyl, fenyl dat is gesubstitueerd met  
15 -OH en/of  $C_1-C_{10}$  alkyl;  $C_7-C_9$  fenylalkyl,  $C_7-C_9$  fenylalkyl dat aan de fenylrest is ge-  
substitueerd met -OH en/of  $C_1-C_{10}$  alkyl; of een groep met de formule (b-1) zijn



$R_2$   $C_2-C_{18}$  alkyleen,  $C_5-C_7$  cycloalkyleen of  $C_1-C_4$  alkyleendi( $C_5-C_7$  cycloalkyleen) is,  
of

25 de resten  $R_1$ ,  $R_2$  en  $R_3$  samen met de stikstofatomen waaraan ze gebonden zijn een 5 tot  
10 leden tellende heterocyclische ring vormen of

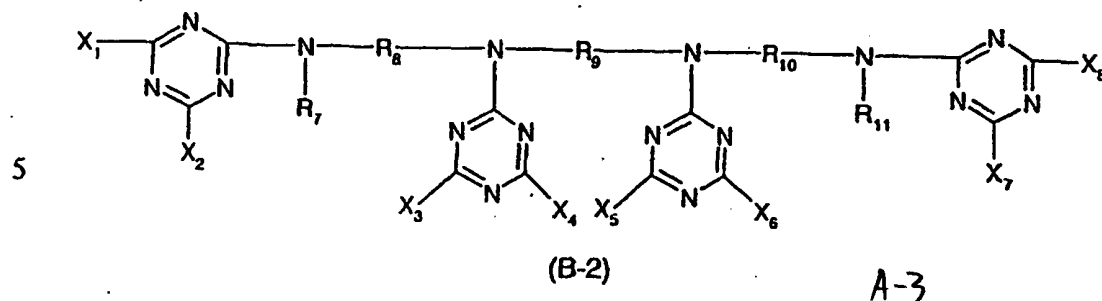
$R_4$  en  $R_5$ , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden  
tellende heterocyclische ring vormen,

$R_6$   $C_1-C_4$  alkyl is en

30  $b_1$  een getal van 2 tot 50 is,

met dien verstande, dat ten minste een van de resten  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  en  $R_5$  een groep is met  
de formule (b-1);

( $\beta$ -2) een verbinding met de formule (B-2)

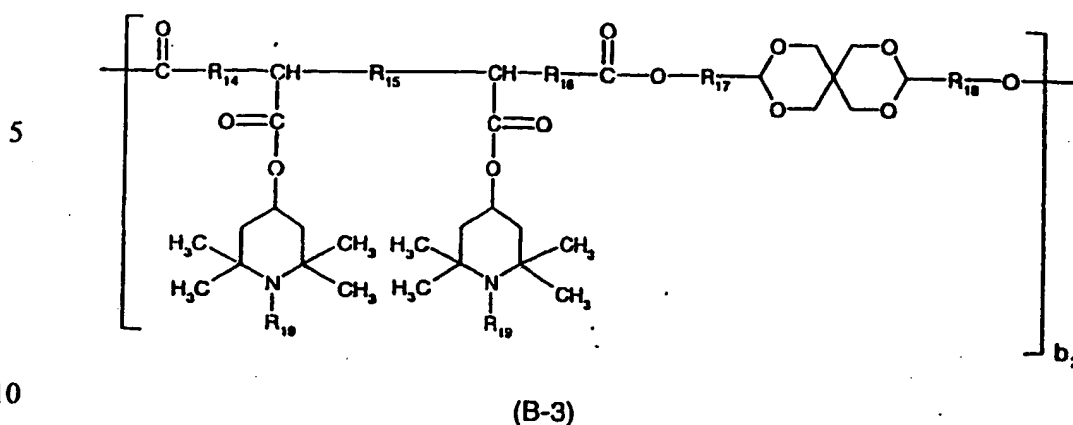


waarbij

- 10  $R_7$  en  $R_{11}$  onafhankelijk van elkaar waterstof of  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl zijn,  
 $R_8$ ,  $R_9$  en  $R_{10}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2$ - $C_{10}$  alkyleen zijn en  
 $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  en  $X_8$  onafhankelijk van elkaar een groep zijn met de formule (b-II)



- 20 waarbij  $R_{12}$  waterstof,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl,  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl, met  $C_1$ - $C_4$  alkyl gesubstitueerd  $C_5$ - $C_{12}$  cycloalkyl, fenyl, fenyl dat is gesubstitueerd met -OH en/of  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl;  $C_7$ - $C_9$  fenylalkyl,  $C_7$ - $C_9$  fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of  $C_1$ - $C_{10}$  alkyl; of een groep met de formule (b-I) zoals hierboven gedefinieerd is en  
 $R_{13}$  een van de betekenissen van  $R_6$  heeft;
- 25 ( $\beta$ -3) een verbinding met de formule (B-3)



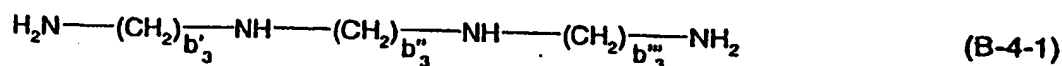
**waarbij**

R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub>, R<sub>16</sub>, R<sub>17</sub> en R<sub>18</sub> onafhankelijk van elkaar een directe binding of C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> al-  
15 kyleen zijn,

$R_{19}$  een van de betekenissen van  $R_6$  heeft en

**$b_2$  een getal van 1 tot 50 is;**

( $\beta$ -4) een product (B-4) dat verkrijgbaar is door het laten reageren van een product, dat verkregen is door het laten reageren van een polyamine met de formule (B-4-1) met  
20 cyanuurchloride, met een verbinding met de formule (B-4-2)



30

**waarbij**

$b'_3$ ,  $b''_3$  en  $b'''_3$  onafhankelijk van elkaar een getal zijn van 2 tot 12,

**R<sub>20</sub> waterstof, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> cycloalkyl, fenyl of C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> fenylalkyl is en**

**$R_{21}$  een van de betekenissen van  $R_6$  heeft.**

## 2. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, waarbij

component (I) wordt gekozen uit klasse  $(\alpha-1)$  en component (II) wordt gekozen uit klasse  $(\beta-1)$ ; of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-1$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-2$ ); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-1$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-3$ ); of

10 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-1$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-4$ ); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-2$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-1$ ); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -2) en component (II) wordt gekozen uit  
15 klasse ( $\beta$ -2); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -2) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -3); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-2$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-4$ ); of

20 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-3$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-1$ ); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -3) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -2); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-3$ ) en component (II) wordt gekozen uit  
25 klasse ( $\beta-3$ ); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -3) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-4$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-1$ ); of

30 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha-4$ ) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta-2$ ); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -4) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -3); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -4) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4); of

5 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -1); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -2); of

10 component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -3); of

component (I) wordt gekozen uit klasse ( $\alpha$ -5) en component (II) wordt gekozen uit klasse ( $\beta$ -4).

### 3. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, waarbij

15  $m_1$  1, 2 of 4 is,

als  $m_1$  1 is,  $E_2$   $C_{12}$ - $C_{20}$  alkyl is,

als  $m_1$  2 is,  $E_2$   $C_2$ - $C_{10}$  alkyleen of een groep met de formule (a-I) is

$E_3$   $C_1$ - $C_4$  alkyl is,

$E_4$   $C_1$ - $C_6$  alkyleen is en

20  $E_5$  en  $E_6$  onafhankelijk van elkaar  $C_1$ - $C_4$  alkyl zijn en

als  $m_1$  4 is,  $E_2$   $C_4$ - $C_8$  alkaantetrayl is;

twee van de resten  $E_7$  -COO-( $C_{10}$ - $C_{15}$  alkyl) zijn en

twee van de resten  $E_7$  een groep met de formule (a-II) zijn;

$E_9$   $C_{10}$ - $C_{14}$  alkyl is;

25  $E_{12}$   $C_1$ - $C_4$  alkoxy is;

de resten  $E_{15}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2$ - $C_6$  alkyleen zijn en

de resten  $E_{16}$  onafhankelijk van elkaar  $C_1$ - $C_4$  alkyl of  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl zijn;

$R_1$  en  $R_3$  onafhankelijk van elkaar een groep met de formule (b-I) zijn,

$R_2$   $C_2$ - $C_8$  alkyleen is,

30  $R_4$  en  $R_5$  onafhankelijk van elkaar waterstof,  $C_1$ - $C_{12}$  alkyl,  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl of een groep met de formule (b-I) zijn, of de resten  $R_4$  en  $R_5$ , samen met het stikstofatoom

waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen en

$b_1$  een getal van 2 tot 25 is;

$R_7$  en  $R_{11}$  onafhankelijk van elkaar waterstof of  $C_1$ - $C_4$  alkyl zijn,

$R_8$ ,  $R_9$  en  $R_{10}$  onafhankelijk van elkaar  $C_2$ - $C_4$  alkyleen zijn en

$X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_5$ ,  $X_6$ ,  $X_7$  en  $X_8$  onafhankelijk van elkaar een groep met de formule (b-II) zijn,

5  $R_{12}$  waterstof,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl of een groep met de formule (b-I) is;

$R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$  en  $R_{18}$  onafhankelijk van elkaar een directe binding of  $C_1$ - $C_4$  alkyleen zijn en

$b_2$  een getal van 1 tot 25 is;

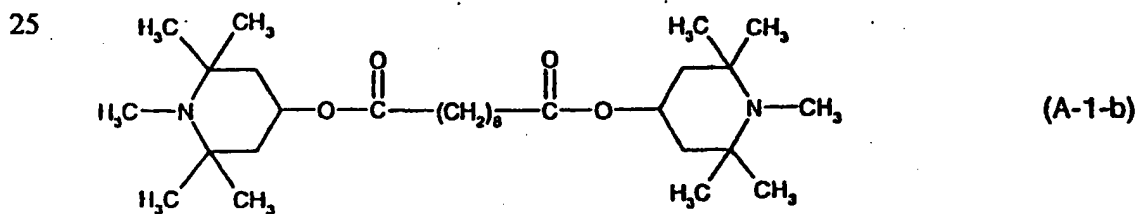
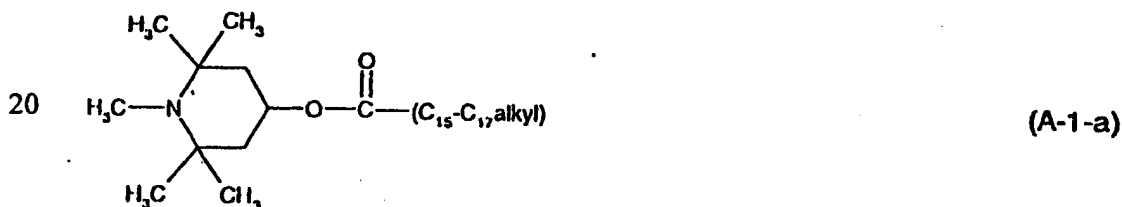
$b'_3$ ,  $b''_3$  en  $b'''_3$  onafhankelijk van elkaar een getal van 2 tot 4 zijn en

10  $R_{20}$  waterstof,  $C_1$ - $C_4$  alkyl,  $C_5$ - $C_8$  cycloalkyl, fenyl of benzyl is.

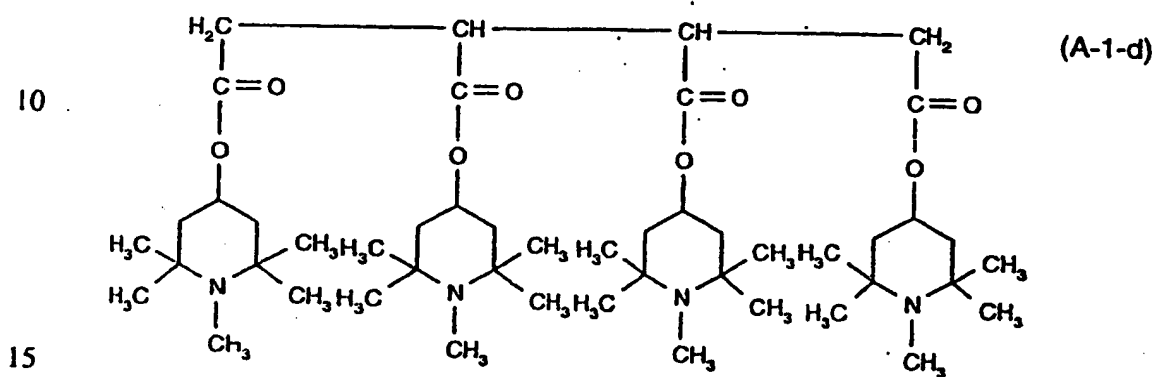
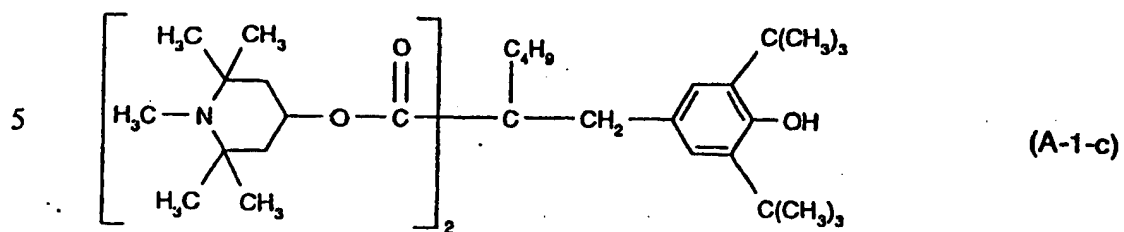
#### 4. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, waarbij

component (I) een verbinding is met de formule (A-1-a), (A-1-b), (A-1-c), (A-1-d), (A-2-a), (A-3-a), (A-4-a) of (A-5-a); en

15 component (II) een verbinding is met de formule (B-1-a), (B-1-b), (B-1-c), (B-2-a), (B-3-a) of een product (B-4-a);



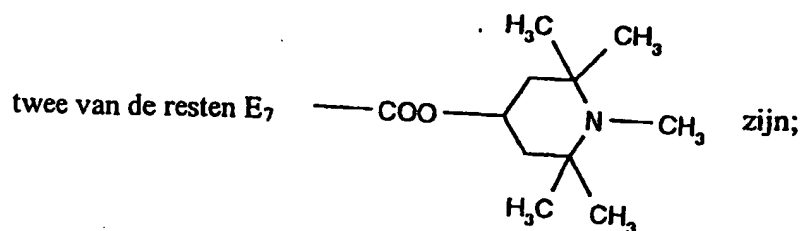
30

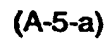
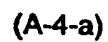
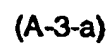


20

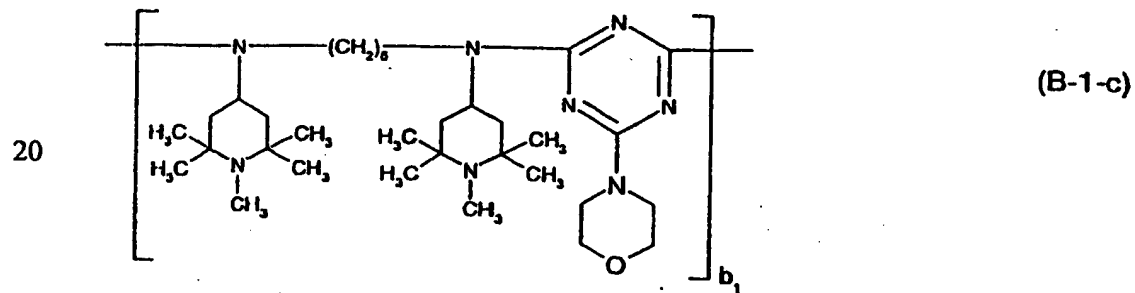
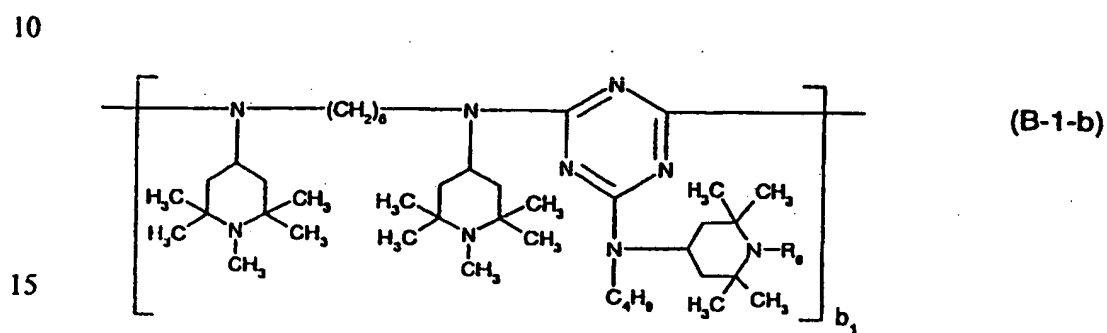
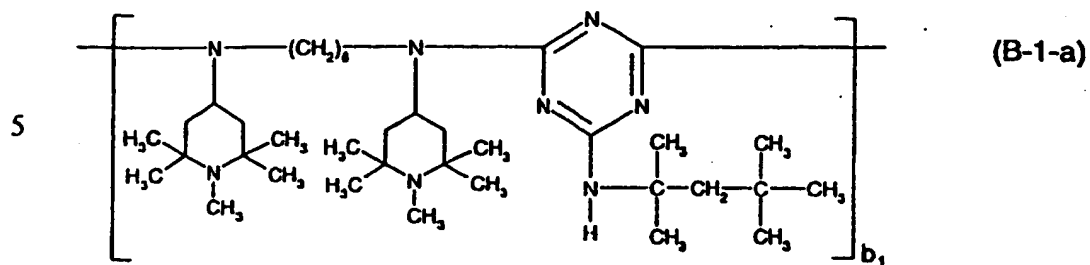
waarbij twee van de resten  $\text{E}_7$  -COO- $\text{C}_{13}\text{H}_{27}$  zijn en

25



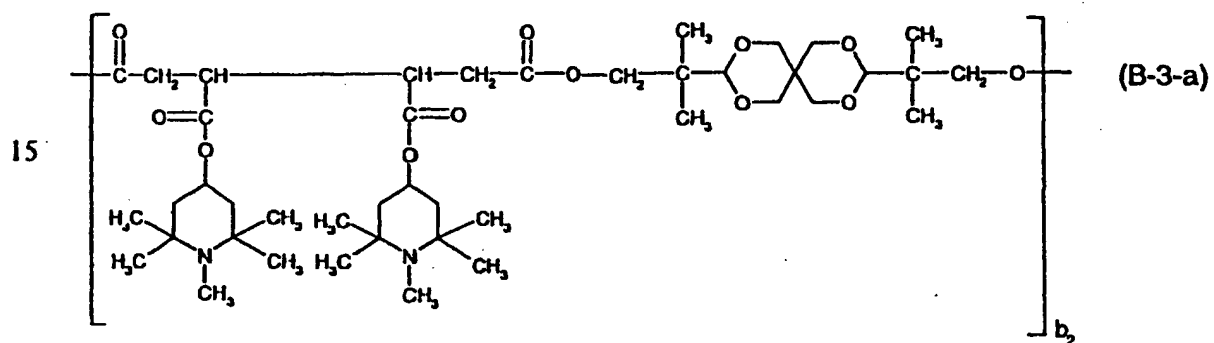
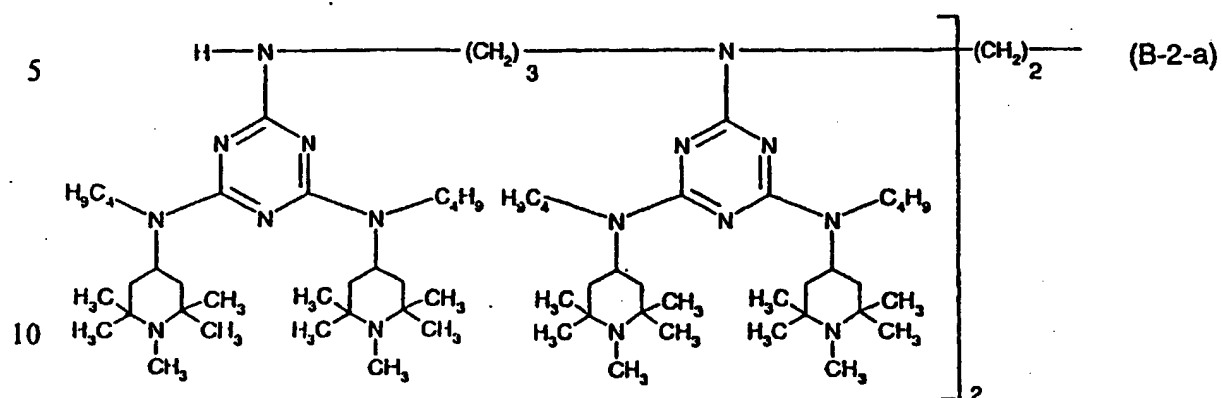






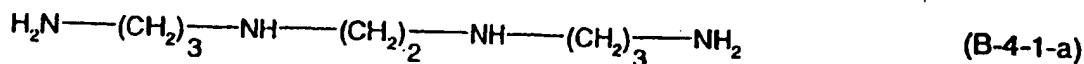
25

waarbij  $b_1$  een getal is van 2 tot 20;



waarbij  $b_2$  een getal is van 1 tot 20;

25 een product (B-4-a) dat verkrijgbaar is door het laten reageren van een product, dat verkregen is door reactie van een polyamine met de formule (B-4-1-a) met cyaanur-chloride, met een verbinding met de formule (B-4-2-a).



- 10            5. Stabilisatormengsel volgens conclusie 4, waarbij  
component (I) de verbinding is met de formule (A-1-a), (A-1-b), (A-1-c), (A-1-d),  
(A-2-a), (A-3-a), (A-4-a) of (A-5-a); en  
component (II) de verbinding is met de formule (B-1-c) of (B-2-a).

- 15            6. Stabilisatormengsel volgens conclusie 4, waarbij  
component (I) de verbinding is met de formule (A-1-b) en component (II) de verbinding is met de formule (B-1-c); of waarbij  
component (I) de verbinding is met de formule (A-1-b) en component (II) de verbinding is met de formule (B-2-a).

- 20            7. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, waarbij E<sub>1</sub>, E<sub>8</sub>, E<sub>10</sub>, E<sub>11</sub>, E<sub>13</sub>, R<sub>6</sub>, R<sub>13</sub>,  
R<sub>19</sub> en R<sub>21</sub> methyl zijn.

- 25            8. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, dat bovendien als een verdere component  
(X-1) een pigment of  
(X-2) een UV-absorptiemiddel of  
(X-3) een pigment en een UV-absorptiemiddel bevat.

- 30            9. Samenstelling die een organisch materiaal dat onderhevig is aan door licht,  
warmte of oxidatie geïnduceerde afbraak en een stabilisatormengsel volgens conclusie 1 omvat.

10. Samenstelling volgens conclusie 9, waarbij het organische materiaal een synthetisch polymeer is.

5 11. Samenstelling volgens conclusie 9, waarbij het organische materiaal een polyalkeen is.

12. Samenstelling volgens conclusie 9, waarbij het organische materiaal polyetheen, polypropreen, een polyetheen-copolymeer of een polypropreen-copolymeer is.

10 13. Samenstelling volgens conclusie 9, waarbij het organische materiaal acrylonitril/butadien/styreen (ABS) is.

15 14. Werkwijze voor het stabiliseren van een organisch materiaal tegen door licht, warmte of oxidatie geïnduceerde afbraak, die het opnemen van een stabilisatormengsel volgens conclusie 1 in het organische materiaal omvat.

## RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie <sup>1</sup>	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
X, D	US-A 5.679.733 (Clariant Finance (BVI) Ltd.) ---	1-14	C08K 5/3435 C08K 5/3445
X, D	US-A 5.980.783 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) ---	1-14	C08K 5/3462 C08K 5/3492
E	EP-A 1.078.929 (Clariant Finance (BVI) Ltd.) *conclusie 2* ---	1-14	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7
X, D	US-A 5.919.399 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) ---	1-14	C08K 5
X	EP-A 0.476.612 (Enichem Synthesis S.p.A.) *pag. 9, r. 23 - pag. 10, r. 31* ---	1-14	
X, D	WO-A 9.905.206 (Evergreen Solar, Inc.) *pag. 12, r. 9 - 23* ---	1-14	
A	WO-A 9.739.051 (Clariant Finance (BVI) Ltd.) ---		Computerbestanden
A, D	US-A 6.020.406 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) -----		Epodoc, WPI

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek: volledig

Onderzochte conclusies: alle

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen:<sup>2</sup>

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 16-10-2001 Vooronderzoeker: Drs. R. B. Boers

<sup>1</sup> Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.<sup>2</sup> Op grond van artikel 3:45 j\* de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenhedsbeslissing bezwaar maken bij het Bureau voor de Industriële Eigendom, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.

Categorie van de vermeld literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE  
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1018187**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 19 oktober 2001

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële Eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US5679733 A	1997-10-21	FR2691711 AB	1993-12-03
		GB2267499 AB	1993-12-08
		DE4317672 A	1993-12-09
		JP6128409 A	1994-05-10
		CH685161 A	1995-04-13
		IT1261691 B	1996-05-29
		HK1006972 A	1999-03-26
US5980783 A	1999-11-09	ZA9602840 A	1996-10-11
		CA2173703 A	1996-10-12
		NL1002835 A	1996-10-14
		DE19613982 A	1996-10-17
		FR2733244 AB	1996-10-25
		JP8283586 A	1996-10-29
		GB2301106 AB	1996-11-27
		CN1139683 A	1997-01-08
		SK46196 A	1997-03-05
		ITMI960693 A	1997-10-13
		BR9601324 A	1998-01-13
		NL1002835C C	1998-03-17
		IT1283588 B	1998-04-22
		ES2114487 AB	1998-05-16
		BE1010549 A	1998-10-06

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

In het rapport genoemd octrooi- g schrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift (en)	datum van publicatie
		GB2329635 A	1999-03-31
EP1078929 A	2001-02-28	JP2001146587A	2001-05-29
US5919399 A	1999-07-06	ZA9606150 A	1997-01-21
		EP0754723 AB	1997-01-22
		CA2181665 A	1997-01-22
		NO963012 A	1997-01-22
		JP9031456 A	1997-02-04
		BR9603128 A	1998-04-22
		AT179442T T	1999-05-15
		DE59601754D D	1999-06-02
		ES2132866T T	1999-08-16
		US5977221 A	1999-11-02
		DK754723T T	1999-11-08
		TW390897 B	2000-05-21
EP0476612 AB	1992-03-25	US5242624 A	1993-09-07
		JP5239452 A	1993-09-17
		JP3061308B2 B	2000-07-10
		IT1243719 B	1994-06-21
		AT160887T T	1997-12-15
		DE69128324D D	1998-01-15
		ES2110970T T	1998-03-01
		GR3025771T T	1998-03-31
		DE69128324T T	1998-07-16
		DK476612T T	1998-08-10
WO9905206 AB	1999-02-04	AU8497698 A	1999-02-16
		EP0998524 A	2000-05-10
		JP2001510946T	2001-08-07
WO9739051 A	1997-10-23	CA2251315 A	1997-10-23
		AU2174697 A	1997-11-07
		TR9802046T T	1998-12-21

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev



In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
		CZ9803277 A	1999-01-13
		EP0892827 A	1999-01-27
		BR9708639 A	1999-04-13
		SK133898 A	1999-06-11
		CN1221438 A	1999-06-30
		HU9902407 A	1999-11-29
		JP2000509083T	2000-07-18
		US6126861 A	2000-10-03
		AU725011 B	2000-10-05
<hr/>			
US6020406 A	2000-02-01		
		CA2169124 A	1996-08-11
		ZA9601053 A	1996-08-12
		EP0728806 AB	1996-08-28
		JP8245834 A	1996-09-24
		CN1136048 A	1996-11-20
		BR9600376 A	1998-03-03
		DE59600119D D	1998-04-30
		ES2115421T T	1998-06-16
		TW401437 B	2000-08-11

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

